

**DARSTELLUNG UND CHEMISCHES VERHALTEN
DER HALOGEN- UND CHALKOGENERIVATE DES
TETRAKIS (DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL) - METHANS UND
DES TETRAKIS (DIPHENYLARSINOMETHYL) - METHANS**

von
Detlef Schirmacher
aus
Berlin



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0010

**DARSTELLUNG UND CHEMISCHES VERHALTEN
DER HALOGEN- UND CHALKOGENERIVATE DES
TETRAKIS (DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL) - METHANS UND
DES TETRAKIS (DIPHENYLARSINOMETHYL) - METHANS**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Detlef Schirmacher

aus

Berlin

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1968

Dekan: Professor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Professor Dr.-Ing. H. Behrens

2. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens und Herrn Dr. J. Ellermann durchgeführt.

Herrn Dr. J. Ellermann möchte ich an dieser Stelle für das Thema dieser Arbeit, für vielfache Anregungen und Ratschläge, die Diskussion der IR-Spektren und sein mir stets entgegengebrachtes Vertrauen meinen besonderen Dank aussprechen.

Weiterhin gilt mein Dank auch Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens für das meiner Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse und für die großzügige finanzielle Unterstützung.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

ALLGEMEINER TEIL.....	1
A) Über mehrzählige Komplexliganden.....	1
B) Ein spiroheterocyclischer Silber(+I)-Komplex.....	4
I) Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Dipyridinsilber(+I)nitrat.....	5
II) Die Reaktion des spiroheterocyclischen Silber(+I)-komplexes mit Brom und die Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Dipyridinbrom(+I)nitrat.....	8
C) Halogenderivate des tetratertiären Phosphins Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und des tetratertiären Arsins Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.....	13
I) Darstellung der Halogenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans und des Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methans.....	13
II) IR-Spektren.....	16
D) Reduktion der Octahalogenderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans mit elementarem Quecksilber.....	21
E) Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Quecksilber(II)halogeniden.....	25
I) Darstellung.....	25
II) IR-Spektren.....	26
F) Chalkogenderivate des tetratertiären Phosphins Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und des tetratertiären Arsins Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan....	30
I) Die Chalkogenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans.....	31
1) Darstellung.....	31
2) IR-Spektren, Struktur- und Bindungsfragen.....	33
II) Die Chalkogenderivate des Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methans.....	39

1) Darstellung.....	39
2) IR-Spektren und Struktur des Arsintetroxids und seines Wasserstoffperoxid-1:2-Addukts.....	41
G) Über das komplexchemische Verhalten der Chalkogen- derivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)- methans.....	44
EXPERIMENTELLER TEIL.....	48
A) Allgemeine Vorbemerkungen.....	48
I) Arbeitsmethodik.....	48
II) Bemerkungen zu den Analysen.....	48
III) Bemerkungen zu den Messungen.....	49
B) Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	49
C) Beschreibung der Versuche.....	50
1) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha- 3.9-diargenta(+I)-spiro[5.5]undecan-dinitrat.....	50
2) Umsetzung von 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-2.4.8. 10-tetraphospha-3.9-diargenta(+I)-spiro[5.5]unde- can-dinitrat mit Brom.....	50
3) Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $[Br(C_5H_5N)_2]NO_3$	51
4) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan- octachlorid.....	52
a) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Chlor..	52
b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ mit PCl_5	52
5) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan- octabromid.....	53
6) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan- octajodid.....	53
7) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan- octachlorid.....	54
8) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octabromid..	55
9) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octajodid...	55
10) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrachloro- 2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5] undecan- $CH_3-CO-CH_3$	56
a) Durch Reduktion von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ mit Hg.....	56

- b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $HgCl_2$..57
- 11) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrabromo-
2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]
undecan.....57
- a) Durch Reduktion von $C[CH_2P(Br)_2(C_6H_5)_2]_4$ mit
Hg.....57
- b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $HgBr_2$..58
- 12) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrajodo-
2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]
undecan.....58
- a) Durch Reduktion von $C[CH_2P(J)_2(C_6H_5)_2]_4$ mit Hg..58
- b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit HgJ_2 ...59
- 13) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid..59
- 14) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-
tetrasulfid.....60
- a) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit S_860
- b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit
Thiophosphorylchlorid.....60
- 15) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-
tetraselenid.....61
- 16) Über Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphino-
methyl)-methan mit Tellur.....62
- 17) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid-
2-Wasserstoffperoxid.....62
- 18) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid....63
- 19) Versuche zur Darstellung von Schwefel-, Selen-
und Tellurderivaten des $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$63
- 20) Über die Umsetzung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ mit
 $HgBr_2$64
- 21) 1.1-Dibromo-3.3.7.7-tetraphenyl-5.5-bis(diphenyl-
phosphinomethyl-sulfid)-1-mercura(II)-2.8-dithia-
3.7-diphospha-cyclooctan.....65
- 22) 2.2.6.6.10.10.14.14-Octaphenyl-4.4.12.12-tetrabro-
mo-2.6.10.14-tetraphospha-3.5.11.13-tetraselena-
4.12-dimercura(II)-spiro[7.7]pentadecan.....65

ALLGEMEINER TEIL

A) Über mehrzählige Komplexligenanden

In letzter Zeit wurde mehrfach über die Darstellung von di-, tri- und tetratertiären Alkyl- und Arylphosphinen bzw. -arsinen ($R_2P-(CH_2)_n-PR_2$, $H_3C-C(CH_2PR_2)_3$, $P(o-C_6H_4PR_2)_3$, $o-C_6H_4[As(CH_3)_2]_2$, $H_3C-As[C_3H_6-As(CH_3)_2]_2$, $As[C_3H_6-As(CH_3)_2]_3$; R = Alkyl oder Aryl, n = 1-5) und ihr komplexchemisches Verhalten berichtet¹⁻¹¹⁾. Sie wirken als zwei-, drei- und vierzählige Komplexligenanden und streben allgemein danach, ihre maximale Koordinationsfähigkeit an nur einem Koordina-

- 1) J. Chatt u. R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] 1961, 773.
- 2) W. Hewertson u. H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 1490 und die dort zit. Lit.
- 3) K. Issleib u. D. W. Müller, Chem. Ber. 92, 3175 (1959).
- 4) J. Chatt u. H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1961, 4980.
- 5) L. M. Venanzi, Angew. Chem. 76, 621 (1964) und die dort zit. Lit.
- 6) T. E. W. Howell, S. A. J. Pratt u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] 1961, 3167.
- 7) J. G. Hartley, L. M. Venanzi u. D. C. Goodall, J. chem. Soc. [London] 1963, 3930.
- 8) G. A. Barclay, R. S. Nyholm u. R. V. Varish, J. chem. Soc. [London] 1961, 4433.
- 9) J. Chatt, F. A. Hart u. H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 2537.
- 10) T. M. Dunn, R. S. Nyholm u. S. Yamada, J. chem. Soc. [London] 1962, 1564.
- 11) G. A. Barclay u. A. K. Banard, J. chem. Soc. [London] 1961, 4269.

tionszentrum (Metallatom oder -ion) zu erreichen. Auf diese Weise entstehen mono-, bi- und tricyclische Ringsysteme, die über das gemeinsame Koordinationszentrum miteinander verbunden sind.

Mit der Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan¹²⁾ und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan¹³⁾, die man durch Umsetzung von Pentaerythritetetrabromid¹⁴⁾ mit Natriumdiphenylphosphid¹⁵⁾ bzw. -arsenid¹⁶⁾ in flüssigem Ammoniak gemäß Gl.(1) erhält,



konnten erstmals zwei neuartige, vierzählige Komplexliganden zugänglich gemacht werden. Im Gegensatz zu den bisher bekannt gewordenen vierzähligen Phosphor- und Arsenliganden⁵⁾, können sie nämlich aufgrund ihres tetraedrischen Zentrums nicht mehr alle vier Phosphor- bzw. Arsendonatoren gegenüber nur einem Koordinationszentrum betätigen, sondern benötigen hierzu mindestens zwei derselben. Dementsprechend haben sie die Möglichkeit gegenüber zwei Koordinationszentren gleichzeitig drei- und einzählige (I) oder zweimal zweizählige (II), gegenüber drei Koordinationszentren gleichzeitig einmal zwei- und zweimal einzählige (III) und schließlich gegenüber vier Koordinationszentren viermal einzählige (IV) zu fungieren. Von diesen Möglichkeiten sollte die zweimal zweizählige Wirkungsweise (II) bevorzugt sein, da sie zum größten Chelateffekt führt.

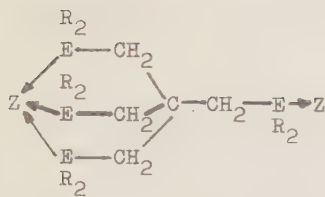
12) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

13) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

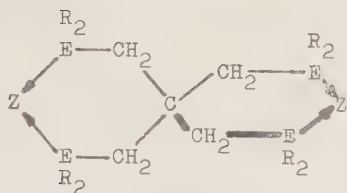
14) H. B. Schurink, W. H. Carothers u. M. L. Mc Ewen, Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 476 (1948).

15) W. Müller, Dissertation, Universität Tübingen 1957.

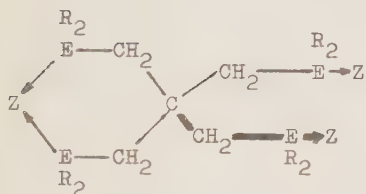
16) analog Lit. 15) dargestellt.



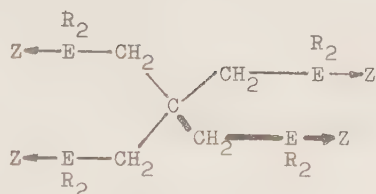
(I)



(II)



(III)



(IV)

(R = C₆H₅; E = P bzw. As; Z = Koordinationszentrum)

In einer Reihe von Arbeiten konnte nun gezeigt werden, daß das tetratertiäre Phosphin Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄, und das tetratertiäre Arsin Tetrakis-(diphenylarsinomethyl)-methan, C[CH₂As(C₆H₅)₂]₄, bevorzugt als zweimal zweizählige Komplexliganden reagieren und sich mit Metallnitrosylcarbonylen^{17,18)} (Gl.(2)) und Metallcarbonylen¹⁸⁻²⁰⁾ (Gl.(3)) zu den spiroheterocyclischen Metallkomplexen (V) und (VI) umsetzen. Entsprechende spiroheterocyclische Komplexe erhält man auch mit Metallalkylen²¹⁾ und -ary-

17) J. Ellermann u. K. Dorn, Z. Naturforsch. 20b, 920 (1965).

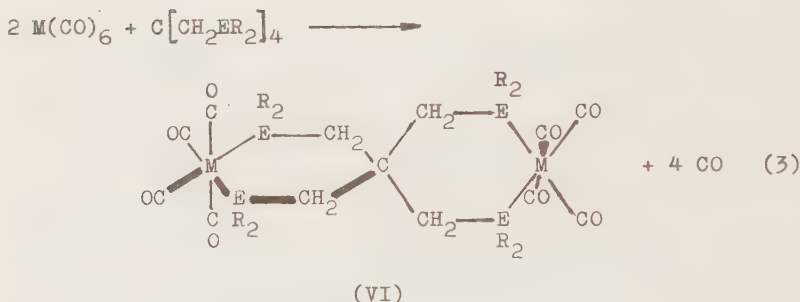
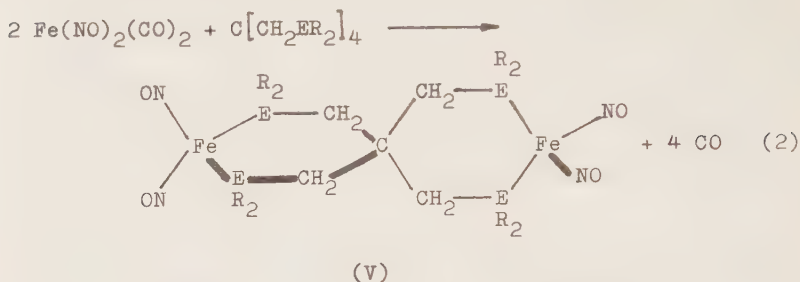
18) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).

19) J. Ellermann u. K. Dorn, Angew. Chem. 78, 547 (1966);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 (1966).

20) J. Ellermann u. K. Dorn, J. organometal. Chem. 6, 157 (1966).

21) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 22b, 1248 (1967).

len²¹⁾ sowie mit Metallhalogeniden²¹⁾.



(R = C₆H₅; E = P für M = Cr, Mo, W; E = As für M = Cr, Mo.)

So konnten homöopolare Spiroheterocyclen mit Metallen in den formalen Oxydationsstufen -II, -I, 0 und +II dargestellt werden. Es lag daher nahe, diese Reihe durch die Synthese spiroheterocyclischer Metall(+I)verbindungen zu vervollständigen.

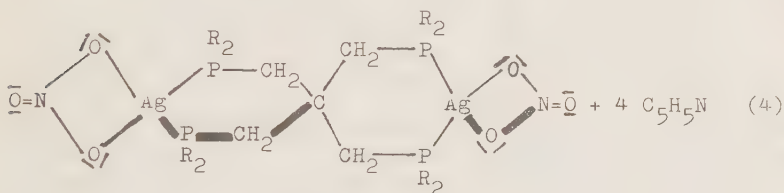
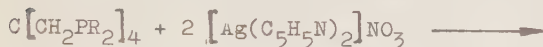
B) Ein spiroheterocyclischer Silber(+I)-Komplex

Nachdem die Darstellung spiroheterocyclischer Komplexverbindungen mittels $\text{C}[\text{CH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ (E = P, As) besonders dann begünstigt wird, wenn der andere Reaktionspartner nur zwei Koordinationszentren anbietet, erschien z. B. für die Synthese eines spiroheterocyclischen Silber(+I)komplexes

Dipyridinsilber(+I)nitrat, $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$, am besten geeignet.

I) Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Dipyridinsilber(+I)nitrat

Setzt man $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ ²²⁾ im Mol-verhältnis 1:2 in Dichlormethan bei Raumtemperatur um, so erhält man nach Gl.(4) unter Substitution von 4 Mol Pyridin den spiroheterocyclischen Silber(+I)komplex (VII).



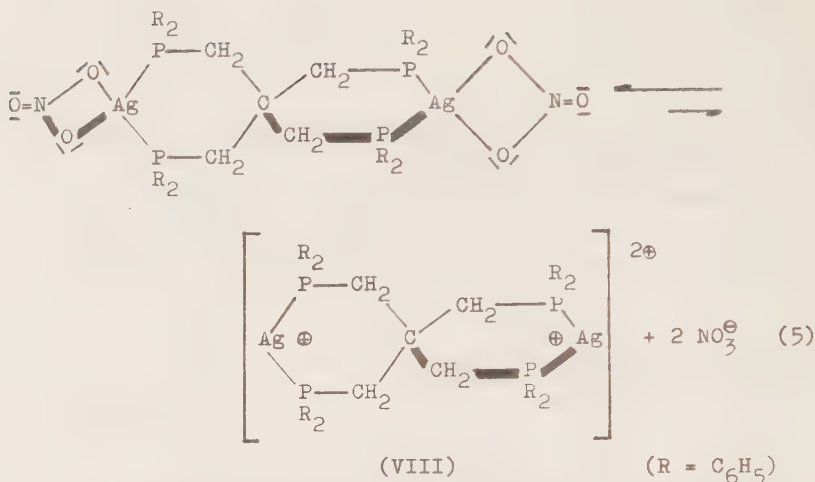
(VII)

(R = C_6H_5)

Durch Zugabe von Benzol bzw. Petroläther läßt sich 2.2.4.4.-8.8.10.10-Octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-diargenta(+I)-spiro[5.5]undecan-dinitrat (VII) aus der Reaktionslösung ausfällen. Molekulargewichtsbestimmungen in Formoform bestätigen den monomeren Bau der Verbindung. Allerdings deuten die etwas zu niedrig gefundenen Werte auf eine geringfügige Dissoziation entsprechend Gl.(5) hin.

Tatsächlich läßt sich die Dissoziation in Aceton durch Leitfähigkeitsmessungen eindeutig nachweisen. Die gefundenen Werte ergeben, daß sich die Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung kaum ändert und nur zu etwa 10% die eines 1:2-Elektrolyten erreicht. Eine Dissoziation des spiroheterocyclischen Silber(+I)komplexes (VII) und des daraus entstehenden

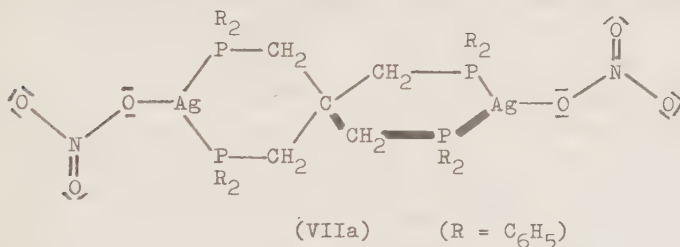
22) R. A. Zingaro u. W. B. Witmer, Inorg. Synth. Vol. 7, 172 (1963).



Kationen (VIII) unter Lösung der Silber-Phosphor-Eindung kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Mit Methyljodid lassen sich nämlich keine freien, methylierbaren, tertiären Phosphin-
gruppen nachweisen⁵⁾. Die Struktur (VII) mit zweizähnigem Nitrat und vierfach koordiniertem Silber wird aus dem Auftreten von zwei IR-aktiven Ag-O-Valenzschwingungen ($B_1 + A_1$) bei 558 (m) und 532 (s-m) cm^{-1} gefolgert. Da, wie zahlreiche IR-spektroskopische Untersuchungen ergeben haben¹⁷⁻²¹⁾, Kopplungen zwischen zwei in ein Spiroendecansystem eingebaute Metallkoordinationspolyeder nicht stattfinden, kann die Methode der lokalen Symmetrie²³⁾ auch auf die hier auftretenden Schwingungsprobleme nahezu uneingeschränkt angewendet werden. Daher werden die beobachteten 2 Ag-O-Valenzschwingungen als einem Koordinationspolyeder zugehörig angesehen. In Übereinstimmung mit einer zweizähligen Wirkungsweise des NO_3^- -Ions und der damit eingehenden Symmetrieeinminderung von D_{3h} nach C_{2v} spaltet die im ionogen gebauten AgNO_3 bei 1348 cm^{-1} auftretende $\nu_{\text{N-O}}$

23) F. A. Cotton, A. O. Liehr u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 2, 141 (1956).

des Nitrations²⁴⁾ (Rasse E') in zwei Banden ($B_1 + A_1$) bei 1367 (st) und 1302 (m-st) cm^{-1} (in CHCl_3) auf. Im kristallinen Zustand findet man eine stärkere Aufspaltung dieser Banden (1385 (st) und 1288 (m-st) cm^{-1}). Gleichzeitig beobachtet man in beiden Fällen eine schwache, im freien Nitration IR-inaktive (A_1), N-O-Valenzschwingung bei ca. 1030 cm^{-1} (A_1). In diesem Zusammenhang muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß auch bei einer einzähnigen Wirkungsweise des Nitrations (Punktgruppe C_s , Struktur (VIIa)) drei N-O-Valenzschwingungen ($3A'$) zu erwarten sind, so daß lediglich aufgrund der Anzahl



der N-O-Valenzschwingungen zwischen den Strukturen (VII) und (VIIa) nicht unterschieden werden kann. Die kleine Frequenzaufspaltung (1367 und 1302 bzw. 1385 und 1288 cm^{-1}) würde sogar eher für eine Struktur (VIIa) sprechen, jedoch sollte dann nur eine Ag-O-Valenzschwingung zu erwarten sein. Wie Topping²⁵⁾ im Zusammenhang mit Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen konnte ist jedoch die Größe der Frequenzaufspaltung (einzähniges NO_3^- : ca. 100 cm^{-1} , zweizähniges NO_3^- : ca. 300 cm^{-1}) nicht immer charakteristisch für die Zähnnigkeit des Nitrations. Ein besseres Kriterium hierfür sind die Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen, oder, wie neuerdings gezeigt wurde, IR-Spektren ergän-

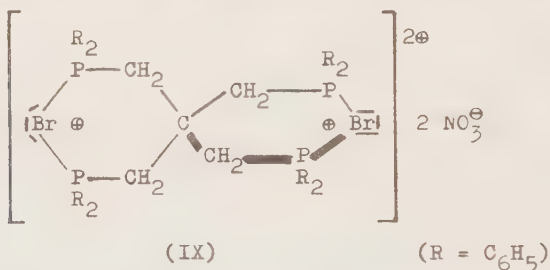
24) F. A. Miller u. C. H. Wilkins, Analytic. Chem. 24, 1253 (1952).

25) G. Topping, Spectrochim. Acta 21, 1743 (1965) und die dort zit Lit.

zende Raman-Polarisationsgradmessungen²⁶⁾.

II) Die Reaktion des spiroheterocyclischen Silber(+I)komplexes mit Brom und die Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Dipyridinbrom(+I)nitrat

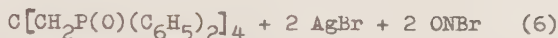
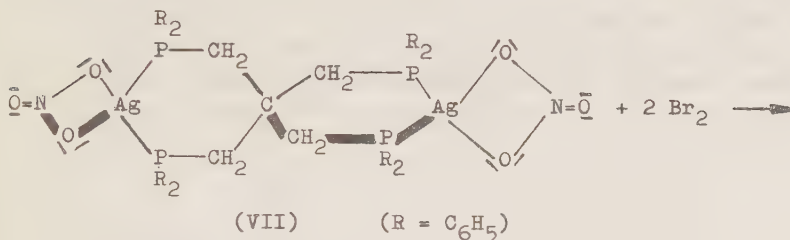
Im Anschluß an die Darstellung des silberhaltigen Spiroheterocyclus lag es nahe, einen gleichartigen spiroheterocyclischen Brom(+I)komplex (IX) zu synthetisieren. Es erschien nämlich sinnvoll, das $\text{Ag}^{\oplus}$ im Silberspiroheterocyclus mittels Bromierung durch ein $\text{Br}^{\oplus}$ zu ersetzen, zumal auch das $\text{Ag}^{\oplus}$ im $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ bei der Umsetzung mit Brom durch ein $\text{Br}^{\oplus}$ ausgetauscht wird unter Entstehung von Dipyridinbrom(+I)nitrat²²⁾.



Bringt man den spiroheterocyclischen Silber(+I)komplex in Dichlormethan mit Brom bei niedrigen Temperaturen zur Reaktion, so erhält man unter Abscheidung von AgBr nicht den zu erwartenden Brom(+I)komplex (IX), sondern das Tetroxid Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid, $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, und Nitrosylbromid (Gl.(6)). Nach beendeter Reaktion wird das rote ONBr zusammen mit dem Lösungsmittel durch Gefrier-trocknung im Vakuum vom Reaktionsgemisch abgetrennt und durch Vergleich mit, in Dichlormethan gelöstem ONBr , IR-spektroskopisch identifiziert (Punktgruppe C_s , $\nu \text{N-O}$ (A'): 1834 cm^{-1} , $\nu \text{N-Br}$ (A'): 524 cm^{-1} , $\delta \text{O-N-Br}$ (A'): 231 cm^{-1}). In diesem

26) C. C. Addison, D. W. Amos, D. Sutton u. W. H. H. Hoyle, J. chem. Soc. (A) [London] 1967, 808; vgl. auch M. Lustig u. J. K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 2124 (1966).

Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß das ONBr in Lösung



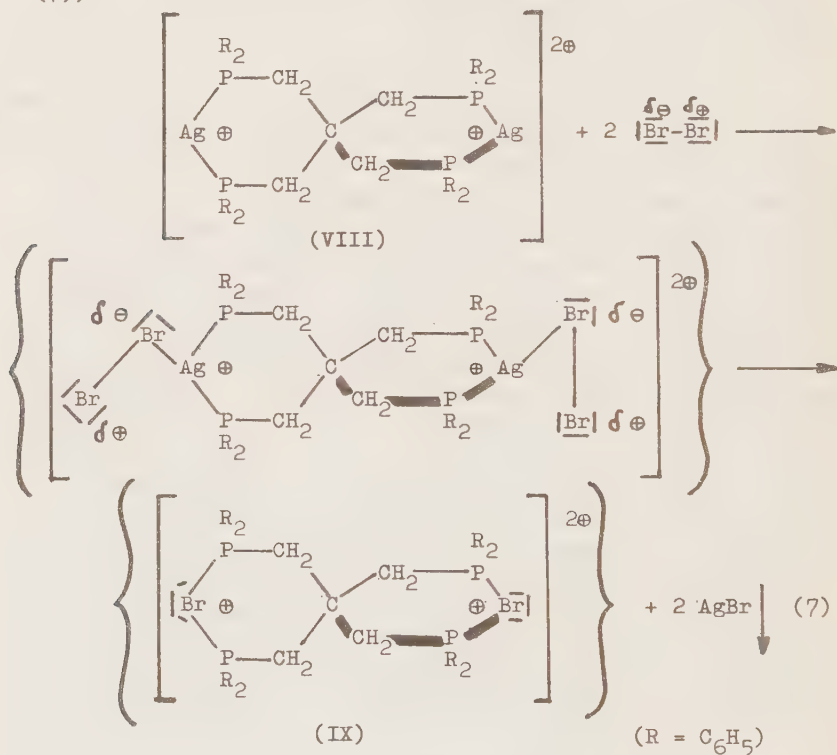
weniger zersetzlich ist als in reinem Zustand. Die in CH₂Cl₂ beobachteten IR-Absorptionen liegen zwischen den Werten, die für den gasförmigen und kristallinen Zustand gefunden wurden. Sie ergänzen in sinnvoller Weise die beiden bisher bekannt gewordenen Beobachtungen²⁷⁾. Nach Abtrennen des ONBr wird der Rückstand mit Benzol aufgenommen und das darin lösliche Tetroxid C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄ vom unlöslichen AgBr abfiltriert. Die Bildung weiterer gasförmiger, flüssiger oder fester Reaktionsprodukte wurde nicht beobachtet, so daß ein Vergleich mit der Umsetzung von AgNO₃ mit J₂, die zu NO₂, O₂, AgJ und AgJO₃²⁸⁾ führt, nicht zu existieren scheint. Hinsichtlich der, den Reaktionsablauf bestimmenden, instabilen Zwischenstufen finden sich jedoch einige Parallelen. Ähnlich wie bei der Reaktion zwischen AgNO₃ und Jod, die über Jod(+I)nitrat verläuft²⁹⁾, muß auch für diese Umsetzung die intermediäre Bildung eines Halogen(+I)nitrat-Komplexes angenommen werden. Das Auftreten von C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄, AgBr und ONBr läßt vermuten, daß die

27) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 51, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966 und die dort zit. Lit.

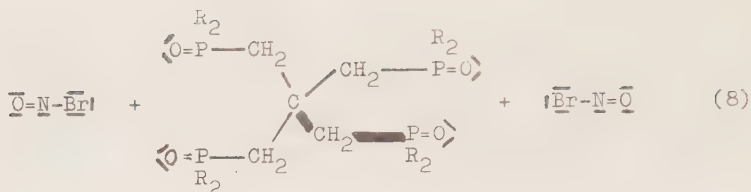
28) K. C. Patil, C. N. R. Rao, J. W. Lacksonen u. C. E. Dryden, J. inorg. nuclear Chem. 29, 407 (1967).

29) H. Brusset u. T. Kikindai, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 238, 1322 (1954).

Reaktion bei dem in Lösung immer in geringen Mengen vorhandenen Kation (VIII) beginnt. Hierbei dürfte das in der polaren Form reagierende Brom zunächst die Koordinationsstellen der Nitrationen einnehmen und sich mit $\text{Ag}^{\oplus}$ -Ionen zu schwerlöslichem AgBr umsetzen, während gleichzeitig die Positionen der $\text{Ag}^{\oplus}$ - von den entstehenden $\text{Br}^{\oplus}$ -Kationen eingenommen werden (Gl.(7)).



Da nun im Kation (IX) innerhalb der Gruppierung P-Br-P Phosphor das elektropositivere Element ist (in der Gruppierung P-Ag-P ist es Ag), ist anzunehmen, daß die in der Lösung vorhandenen Nitrationen, ähnlich wie vorher gegenüber positiven Silberionen, jetzt gegenüber den positivierten Phosphoratomten koordinativ wirken und sich nach Gl.(8) zu den Endprodukten $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und ONBr umsetzen.



Bei der direkten Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit zwei Formelgewicht $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$, die im Vakuum unter Substitution von Pyridin verläuft, erscheint es nun bemerkenswert, daß tatsächlich in geringen Mengen eine gelbe Substanz isoliert werden konnte, die ihrer Zusammensetzung nach den Zwischenstufen (X) - (XIII) entspricht. Obwohl das IR-Spektrum der Verbindung die für P=O-Gruppen charakteristischen starken Absorptionen bei 1212 und 1184 cm^{-1} zeigt und sich auch Banden finden (1386, 1296, 830 und 816 cm^{-1}), die NO_2 -Gruppen zugeschrieben werden können, und weiterhin sich mit Silbernitrat in Acetonitril auch zwei Formelgewicht AgBr ausfällen lassen, konnte eine eindeutige Identität mit den speziell infrage kommenden Zwischenstufen (XII) und (XIII) nicht erbracht werden. Ungeklärt ist insbesondere die Frage, ob möglicherweise in dieser Verbindung NO_2 -Gruppen³⁰⁾ vorliegen, die über ihren Stickstoff am Phosphor gebunden sind. Damit wäre vielleicht erklärbar, daß bisher ein Zerfall der Verbindung in $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ ($\nu_{\text{P=O}}$: 1191 cm^{-1}) und ONBr nicht beobachtet werden konnte.

Nachdem nun bei der Bromierung des spiroheterocyclischen Silber(+I)komplexes und bei der Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit Dipyridinbrom(+I)nitrat teilweise P=O- und P-Br-Gruppierungen erhalten wurden, lag es nahe, grundsätzlich einmal das chemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber Halogenen und Chalkogenen zu untersuchen und diese Ergebnisse mit den analogen Reaktionen des Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methans zu vergleichen. Dies war

30) P. O. Whimp u. N. F. Curtis, J. chem. Soc. (A). [London] 1966, 867.

insofern auch von Interesse, da bisher über Halogen- und Chalkogenderivate tetratertiärer Phosphine und Arsine nicht berichtet wurde.

C) Halogenderivate des tetratertiären Phosphins Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und des tetratertiären Arsins Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan

Umsetzungen von monotertiären Phosphinen und Arsinen mit Elementen der 7. Hauptgruppe führen zu Verbindungen der Form R_3EX_2 (E = P, As; R = Alkyl oder Aryl; X = Halogen)³¹⁻³³). Für die Phosphor- bzw. Arsen-Halogen Bindungen werden sowohl kovalente als auch teilweise ionogene Formen diskutiert^{31,33-35}). Während der salzartige Charakter sich in Lösung durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen läßt, ist dies in Festsubstanz schwierig. Wie jedoch speziell an Trimethylphosphindihalogeniden von Goubeau et al.³⁵) gezeigt wurde, können hier IR-spektroskopische Untersuchungen eine wertvolle Hilfe sein.

I) Darstellung der Halogenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans und des Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methans

Zur Darstellung der Halogenderivate des tetratertiären Phosphins und Arsins werden diese nach Gl.(9) mit elementarem Chlor, Brom oder Jod in Dichlormethan umgesetzt. Nach beendeter Reaktion müssen die Halogenderivate durch Zugabe von Petroläther aus der Reaktionslösung ausgefällt werden. Die Reaktio-

31) K. Issleib u. W. Seidel, Z. anorg. allg. Chem. 288, 201 (1956).

32) A. D. Beveridge, G. S. Harris u. (in part) F. Inglis, J. chem. Soc. (A). [London] 1966, 520.

33) A. D. Beveridge u. G. S. Harris, J. chem. Soc. [London] 1964, 6076.

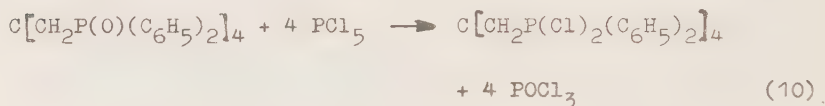
34) G. S. Harris, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 65.

35) J. Goubeau u. R. Baumgärtner, Z. Elektrochem. 64, 598 (1960).



(E = P, As; X = Cl, Br, J)

nen mit Brom und Jod werden bei Raumtemperatur, die mit Chlor bei ca. -70° ausgeführt. Es ist darauf zu achten, daß bei der Umsetzung mit Chlor genau ein Molverhältnis von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ zu $\text{Cl}_2 = 1:4$ eingehalten wird, da durch überschüssiges Chlor sonst Produkte erhalten werden, die ihrer Zusammensetzung nach chlorreicher sind als die zu erwartenden Octachloride. Einfacher und reiner erhält man dagegen das Octachlorderivat des tetratertiären Phosphins durch Umsetzung von Tetraakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid mit PCl_5 in Dichlormethan durch Erhitzen unter Rückfluß (Gl.(10)).

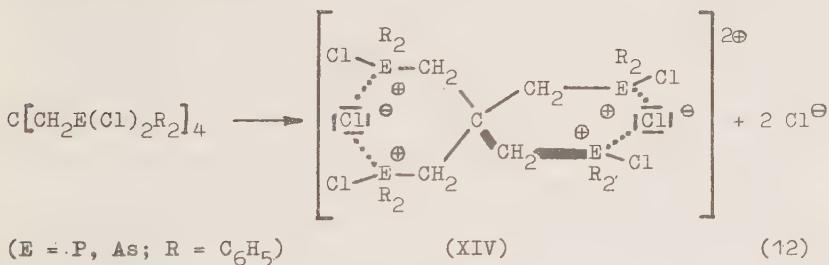


Die Halogenderivate des tetratertiären Phosphins und Arsins, die alle in Dichlormethan gut löslich sind, zeigen in diesem Lösungsmittel keinerlei Leitfähigkeit. Daher ist anzunehmen, daß sie nicht nur in Dichlormethan, sondern auch im Festzustand molekular vorliegen. Eine salzartige Struktur mit freien Halogenidionen $(\text{C}[\text{CH}_2\text{E}^\oplus(\text{X})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4\text{X}^\ominus)$ (E = P, As; X = Cl, Br, J) kann dementsprechend ausgeschlossen werden. Eine zwitterionische Struktur $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{X})\text{E}^\oplus\text{CH}_2]_2\text{C}[\text{CH}_2\text{E}^\ominus(\text{X})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ muß jedoch aufgrund der noch zu besprechenden IR-Spektren für E = P und X = Cl für dessen Festzustand in Betracht gezogen werden. In Dichlormethan dürfte es dann infolge der Nachbarsstellung von anionischem und kationischem Phosphor, die durch das Neopentangerüst immer gegeben ist, sehr schnell zu einer Umlagerung zu $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ kommen. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in Dichlormethan konnten wegen des großen Dampfdruckes dieses Lösungsmittels nicht durchgeführt werden. Molekulargewichtsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln waren auch nicht möglich, da, wie z.B. Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril und Dimethylformamid (DMF) zeigen,

hier Dissoziationen gemäß Gl.(11) stattfinden. Für E = P, As



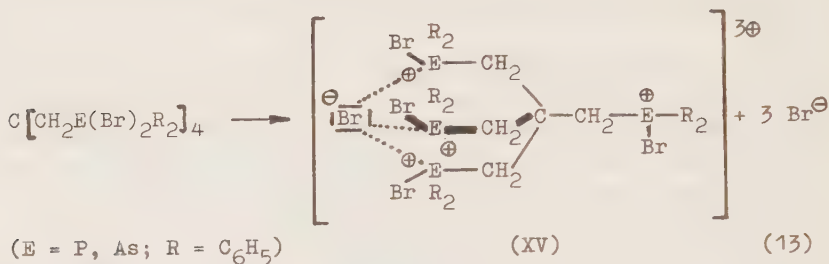
und X = J liegt dieses Gleichgewicht, wie aus dem 1:4 Elektrolytcharakter hervorgeht, ganz auf der rechten Seite. Nicht mehr vollständig dissoziiert sind dagegen die Chloroderivate des Phosphins und Arsins. Ihre Leitfähigkeiten entsprechen nur noch in etwa denen von 1:2 Elektrolyten. Es erscheint daher denkbar, daß infolge der zweimal zweizähligen Chelatwirkungsweise^{17-21,36)} dieser neopentangerüsthaltigen Verbindungen von den abdissoziierbaren vier Chloridionen zwei in Brückenfunktionen durch die positivierten P- bzw. As-Atome gebunden werden. Dies würde bedeuten, daß es nicht entsprechend Gl.(11) zu einer vollständigen, sondern nur gemäß Gl.(12) zu einer partiellen Dissoziation kommt.



Die Leitfähigkeiten der Octabromderivate des tetratertiären Phosphins und Arsins nehmen dagegen eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Extrema ein; d.h., man beobachtet Werte, wie sie in etwa 1:3 Elektrolyten entsprechen. Auch hier besteht die Möglichkeit, daß entweder ein Großteil der Moleküle nach Gl.(11) zerfällt, oder daß die Dissoziation nach Gl.(13) nur bis zur Stufe eines Bicyclooctan-Addukts (XV) verläuft. Eine derartige dreizählige Wirkungsweise ist, wie am tetratertiären Phosphin und Arsin $C[CH_2E(C_6H_5)_2]_4$ (E = P, As) schon verschied-

36) J. Ellermann u. F. Poersch, Angew. Chem. 79, 380 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 355 (1967).

dentlich gezeigt werden konnte^{17,37-40)}, ebenfalls nicht außergewöhnlich.



II) IR-Spektren

Die IR-Spektren der Halogenderivate des tetraterziären Phosphins und Arsins wurden im Bereich von 4000 - 250 cm⁻¹ aufgenommen. Um Informationen über den Bau der Verbindungen im Festzustand und in Lösung (CH₂Cl₂) zu erhalten, wurden die Substanzen in Nujol und in Dichlormethan vermessen. Aufnahmen in KBr waren wegen der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen nicht möglich.

Die wesentlichsten Absorptionen finden sich in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die für Strukturaussagen im allgemeinen unwesentlichen inneren Schwingungen der Phenylkerne wurden nicht mit aufgeführt, da sie in allen monosubstituierten Benzolderivaten innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant auftreten. Bezüglich ihrer Lage und Zuordnung kann auf frühere

-
- 37) J. Ellermann, H. Behrens u. H. Dobrzanski, Z. Naturforsch. 23b, 561 (1968).
- 38) J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski u. F. Poersch, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.
- 39) J. Ellermann u. W. Uller, unveröffentlichte Ergebnisse; W. Uller, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1968.
- 40) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Angew. Chem. 80, 115 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 129 (1968).

Tabelle 1

Zuordnung	Phosphin	Phosphin Cl ₈	Phosphin Cl ₈	Phosphin Br ₈	Phosphin Br ₈	Phosphin J ₈
$\text{P-C}_6\text{H}_5$	1093 st	1120 st 1110 Sch	1121 st 1110 Sch	1122 sst 1110 Sch		1110 m-st 1095 st.
$\text{P-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$	1050 s-m		1051 m-st 1033 m 954 m nicht aufgenommen	1050 m 1037 m 948 m 845 m 805 s-m 786 Sch		1050 s-m 923 s 818 m
$\text{P-C}_6\text{H}_5$	698 sst	723 sst	723 sst	724 st		723 m
$\text{P-C}_4\text{H}_9$ und H-C-P und P-CH_2	569 s 548 s	590 s	600 s 583 s	628 s 600 s 583 s		603 s-m 579 s
$\text{P-C}_6\text{H}_5$ [$\text{P}(\text{C}_{\text{arom.}})_2$]	477 m 455 m 420 s 403 s	565 m 550 m	563 m 550 m-st	562 m 548 m	561 m 548 st	543 m 490 m
$\text{P-C}_6\text{H}_5$	515 st	518 st	518 m-st		515 m	516 st
P-X		601 st 490 m 451 sst	593 st 493 m	529 st 460 s-m	548 st ? 455 s-m	477 m ? 462 m ?

Abkürzungen: Phosphin = $\text{O}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$; X = Cl, Br, J; * = fest in Nujol, ** = gelöst in CH_2Cl_2 ; P^* = Valenzschwingungen, P^* = Rockingschwingungen, P^* = Deformationsschwingungen (out of plane), P^* = Deformationsschwingungen (in plane); sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, b = breit, Sch = Schulter.

Tabelle 2

Zuordnung	Arsin [*]	Arsin ^{**}	Arsin Cl ₈ [*]	Arsin Cl ₈ ^{**}	Arsin Br ₈ [*]	Arsin Br ₈ ^{**}	Arsin J ₈ [*]	Arsin J ₈ ^{**}
$\nabla_1 \text{As-C}_6\text{H}_5$	1080 m-st 1073 m-st				1086 m 1070 m			1075 m
$\nabla \text{OC}_4/\text{OCH}_2$	1047 s 978 m-st 973 m-st 812 m-st 793 m-st				1050 ss 990 s 808 s-m 794 s-m			1050 s 811 m
$\nabla_2 \text{As-C}_6\text{H}_5$	670 m-st		675 m		680 m			685 m
$\nabla \text{As-C}_6\text{H}_5$		501 Sch 491 sst 463 st	476 m-st 464 m-st	506 s-m 472 st 441 Sch	506 s-m 463 st 440 m	534 m 506 m 468 m-st 445 m	495 s-m 484 s-m 467 s-m 455 st	495 Sch 484 m 469 m 457 st
$\delta \text{CC}_4\text{As}_4$ bzw. $\delta \text{H-C-As}$		391 s-m	370 s-m	391 s-m	380 s-m	400 s-m	381 s-m	380 s-m
$\nabla \text{As-CH}_2$ und $\nabla_3 \text{As-C}_6\text{H}_5$		336 s-m 315 m	350 m 320 s	341 m-st 315 Sch	346 s-m 338 s-m 325 s	348 m 328 s	330 m 316 m	330 s-m 314 m-st
und	295 st		303 s-m	308 st	302 m 292 m	317 m	301 m	300 m
$\nabla \text{As-X}$			255 s-m ?	255 st ?	266 s-m 249 m	264 m-st 250 st	? ?	? ?

Abkürzungen: siehe Tabelle 1, Arsin = $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$.

Arbeiten verwiesen werden^{12,13,20,41-44}). Auch die aliphatischen CH_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen (νCH_2 , δCH_2) wurden nicht in Tab. 1 und 2 mit aufgenommen.

Nach der Methode der lokalen Symmetrie^{23,45}) kann für Verbindungen vom Typ $\text{C}[\text{CH}_2\text{E}(\text{X})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ ein IR-Spektrum erwartet werden, das sich aus den Teilspektren des Neopentanskeletts, CC_4 (lokale Symmetrie T_d), der $\text{C}-\text{CH}_2-\text{E}$ -Gruppe (lokale Symmetrie C_s) und der $\text{CH}_2-\text{E}(\text{X})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe (infolge Verdrehung der Phenylgruppen lokale Symmetrie meist nur noch C_s ^{46,47}) zusammengesetzt.

Wie aus den zahlreichen Banden für $\nu\text{CC}_4/\nu\text{CH}_2$ ersichtlich, besitzt das Neopentangerüst im allgemeinen nicht die erwartete, strenge Tetraedersymmetrie. Lediglich für $\text{E} = \text{As}$ und $\text{X} = \text{J}$ finden sich Hinweise dafür, daß diese weitgehend erhalten bleibt. Nachdem die CC_4 -Valenzschwingungen und die CH_2 -Rockingschwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten, kann eine eindeutige Zuordnung zu der einen oder anderen Schwingungsart nicht gegeben werden.

Von der $\text{C}-\text{CH}_2-\text{E}$ -Gruppe seien hier neben den Rockingschwingungen (ρCH_2) und der Valenzschwingung $\nu\text{P}-\text{CH}_2$ bzw. $\nu\text{As}-\text{CH}_2$ nur noch die Deformationsschwingungen $\delta\text{CC}_4\text{P}_4$, $\delta\text{CC}_4\text{As}_4$, $\delta\text{H}-\text{C}-\text{P}$ ⁴⁸)

-
- 41) D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] 1956, 1350.
 - 42) H. T. Baechle u. H. J. Becher, Spektrochim. Acta 21, 579 (1965).
 - 43) J. Goubeau u. G. Wenzel, Z. physik. Chem. N.F.45, 31 (1965).
 - 44) J. Goubeau u. D. Langhardt, Z. anorg. allg. Chem. 338, 163 (1965).
 - 45) B. L. Crawford jr. u. E. B. Wilson jr., J. chem. Physics 9, 323 (1941).
 - 46) J. J. Daly, Z. Kristallogr. 118, 332 (1963); J. chem. Soc. [London] 1964, 3799.
 - 47) J. Goubeau u. W. Berger, Z. anorg. allg. Chem. 304, 147 (1960).
 - 48) E. I. Matrosow, Zhur. strukt. Khim. 6, 832 (1965), zit. nach C. A. 64, 9550f (1966).

und δ H-C-As wiedergegeben. Da diese Valenz- und Deformations-schwingungen für $E = P$ in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten, fällt eine abgrenzende Zuordnung schwer. Eine deutlichere Unterscheidung zwischen Deformationsschwingungen einerseits, und Valenzschwingungen andererseits erlauben dagegen die arsenhaltigen Derivate (Tab. 2).

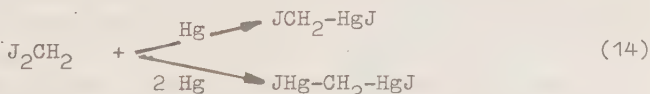
Nachdem in ihrer allgemeinen Form die Valenzschwingung ν E-C_{arom.} mit zwei Ringschwingungen⁴²⁾ des C₆-Ringes koppelt, besitzt jede der drei Schwingungen nicht mehr ihren ursprünglichen Charakter. Man bezeichnet sie daher vielfach als ν_{1-3} E-C₆H₅ ($E = P, As$). Allerdings besitzt ν_3 vorwiegend P-C- bzw. As-C-Charakter, so daß bei der Bindung zweier Phenylgruppen an ein P- bzw. As-Atom diese in eine Takt- und Gegentakt-schwingung aufspaltet. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß sowohl die P-CH₂- bzw. As-CH₂- als auch die P-X- bzw. As-X-Valenzschwingungen mit diesen beiden P-C_{arom.}- bzw. As-C_{arom.}-Valenzschwingungen in Wechselwirkung treten. Daher erscheinen ν P-CH₂, ν As-CH₂, ν P-X und ν As-X nicht immer in den für sie charakteristischen Frequenzbereichen^{35,49-51)}, sondern finden sich mit den ν P-C_{arom.} und ν As-C_{arom.} vergesellschaftet. Eine Zuordnung ist daher nur sehr schwer möglich. So kann insbesondere für die mit ν P-X bezeichneten Absorptionen nur soviel gesagt werden, daß sie aller Wahrscheinlichkeit nach vorwiegend P-X-Charakter besitzen. Ganz analoges gilt auch für die As-X-Valenzschwingungen, die nur teilweise beobachtet wurden und möglicherweise unterhalb des spektrometrisch zugänglichen Bereiches zu liegen kommen. Auffallend ist, daß für das Octachlorderivat des tetratertiären Phosphins im Festzustand neben zwei Absorptionen bei 600 und 490 cm⁻¹ eine sehr intensitätsstarke Bande bei 450 cm⁻¹ beobachtet wird. Nachdem die

-
- 49) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.
- 50) E. C. Claeys u. G. P. Van der Kelen, Spektrochim. Acta 22, 2095 (1966).
- 51) G. Bouquet u. M. Bigorgne, Spektrochim. Acta 23 A, 1231 (1967).

zuletzt genannte Bande beim Lösen der Verbindung in CH_2Cl_2 verschwindet und schließlich nur noch zwei Banden bei 593 und 493 cm^{-1} auftreten, und da wegen der starken Intensität der Bande bei 450 cm^{-1} es unwahrscheinlich erscheint, daß sie durch einen Kristalleffekt verursacht wird, kann für $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ im Festzustand nicht ganz eine zwitterionische Struktur $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{P}^+\text{CH}_2]_2\text{C}[\text{CH}_2\text{P}^-(\text{Cl})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ausgeschlossen werden. Für alle anderen Verbindungen deutet das Auftreten von je zwei P-X- und meist auch zwei As-X-Valenzschwingungen darauf hin, daß beide Halogenatome kovalent gebunden sind und die Verbindungen die nicht salzartige Struktur $\text{C}[\text{CH}_2\text{E}(\text{X})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ besitzen. Eine Entscheidung zu Gunsten einer pentagonal bipyramidalen oder tetragonal pyramidalen Koordination der Phosphor- oder Arsenatome kann infolge der Symmetrieeinminderung und den dadurch sehr bandenreich werdenden Spektren nicht gegeben werden. Abschließend sei noch bemerkt, daß die $\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$ Lagekonstant bei ca. 515 cm^{-1} gefunden wird. Die entsprechende $\nu_{\text{As-C}_6\text{H}_5}$ findet sich aufgespalten zwischen 500 und 450 cm^{-1} .

D) Reduktion der Octahalogenderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans mit elementarem Quecksilber

Kürzlich konnte am Beispiel der Umsetzung von Dijodmethan, J_2CH_2 , mit elementarem Quecksilber gezeigt werden, daß es nach Gl.(14) zu einer Einschubreaktion kommt⁵²⁾. Es war nun von



Interesse festzustellen, ob die Phosphinoctahalogenide ebenfalls solche Einschubreaktionen geben, oder ob sie, was auch zu erwarten war, durch das Quecksilber lediglich zu $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ reduziert werden. Das gleichzeitig als Oxydationsprodukt entstehende Quecksilber(II)halogenid, das bei

52) E. P. Blanchard, D. C. Blomstrom u. H. E. Simmons, J. Organometal. Chem. 3, 37 (1965).

Umsetzungen mit tertiären Phosphinen allgemein zwei Koordinationsstellen anbietet^{53,54)}, sollte dann ein geeigneter Reaktionspartner für das tetratertiäre Phosphin $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ zur Bildung spiroheterocyclischer Komplexe (s. Abschnitt B) sein.

Die Octahalogenderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans, $C[CH_2P(X)_2(C_6H_5)_2]_4$ ($X = Cl, Br, J$), werden in Dichlormethan und mit überschüssigem Quecksilber unter Rühren zur Reaktion gebracht. Dabei fällt aus den mehr oder weniger stark gelb gefärbten Lösungen der Chlor- und Bromverbindung ein grauer, aus der rotbraunen Lösung der Jodverbindung ein olivgrüner Niederschlag neben unumgesetztem Quecksilber aus. Bei den Umsetzungen der Chlor- und Bromverbindung wird zuerst das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt, und das verbleibende Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Reaktion in Aceton unter Rückfluß erhitzt. Die Umsetzung kann nicht von Anfang an in Aceton durchgeführt werden, da die Octachlor- und -bromderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans auf Aceton halogenierend einwirken (Chlor- bzw. Bromaceton). Nach beendeter Reaktion werden die grauen Niederschläge vom Quecksilber abdekantiert, filtriert und mit Aceton gewaschen. Die aus der Jodverbindung erhältliche olivgrüne Substanz kann hingegen sofort vom Quecksilber abdekantiert, filtriert und mit Aceton gewaschen werden. Das bei den Reaktionen mitentstandene Quecksilber(II)halogenid kann, soweit es keine unlöslichen Komplexe bildet, durch Aceton, in dem es gut löslich ist, von den grauen bzw. olivgrünen Niederschlägen abgetrennt werden. Behandelt man anschließend die Rückstände mit Pyridin, so bilden sich sowohl bei den grauen Verbindungen wie bei der olivgrünen Substanz farblose Lösungen unter Abscheidung von elementarem Quecksilber. Aus diesen filtrierten Lösungen erhält man durch Fällern mit Petroläther farblose Quecksilber-Halogen-Spirohete-

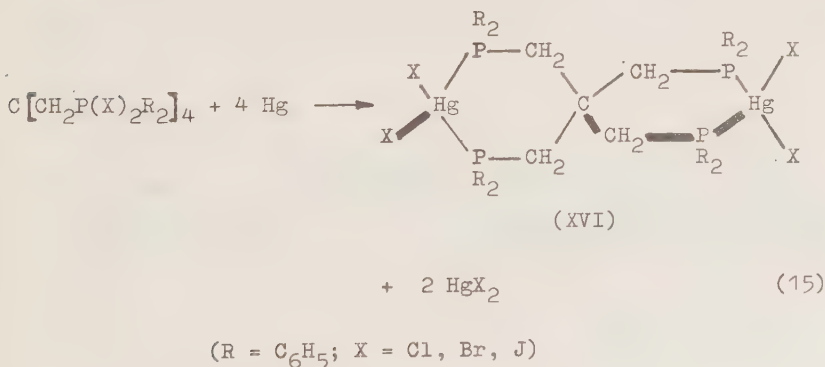
53) J. Allison u. F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] 1949, 2915.

54) C. Evans, F. G. Mann, S. Peiser u. D. Purdie, J. chem. Soc. [London] 1940, 1209.

rocyclen (XVI). Um das stark anhaftende Pyridin vollständig zu entfernen, löst man die frisch gefällten Verbindungen in Aceton und fällt sie erneut in Petroläther. Dabei zeigt sich, daß der Quecksilberchloridkomplex mit einem Mol Kristallaceton auskristallisiert. Das Kristallaceton kann selbst durch längeres Trocknen im Hochvakuum nicht entfernt werden.

Da beim Lösen der grauen bzw. olivgrünen Substanz in Pyridin Quecksilber ausfällt, lag die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um Quecksilber(I)verbindungen handeln könnte. Die Analysen ergaben jedoch, daß diese Substanzen wechselnde, nicht reproduzierbare Zusammensetzungen besitzen. Auch in Versuchen, bei denen $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Quecksilber(I)halogeniden in Aceton umgesetzt wurde, konnten keine derartigen farbigen Produkte isoliert werden.

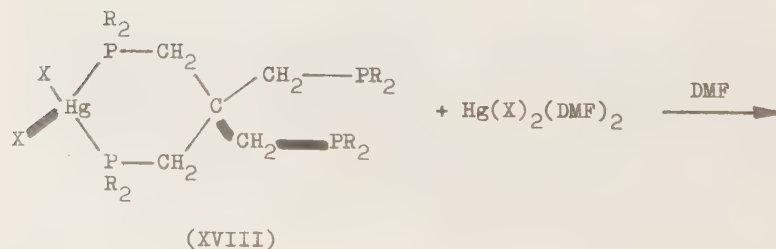
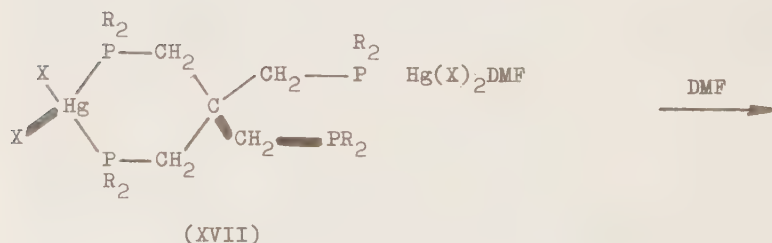
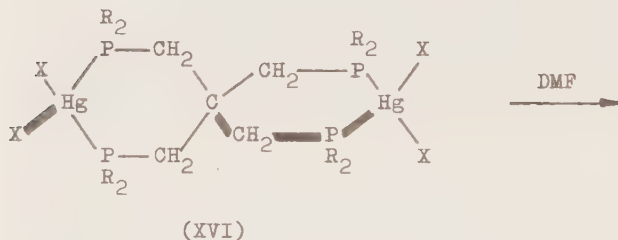
Weil bei den oben genannten Filtraten nach Entfernung des Lösungsmittels und der Waschflüssigkeit (CH_2Cl_2 und Aceton) durch Gefriertrocknung Quecksilber(II)halogenide, HgX_2 ($X = Cl, Br, J$), zurückbleiben, ergibt sich für die Reaktion der Phosphinoctahalogenderivate mit Quecksilber folgende Reaktionsgleichung (Gl.(15)).

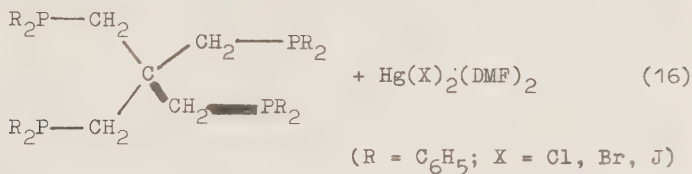
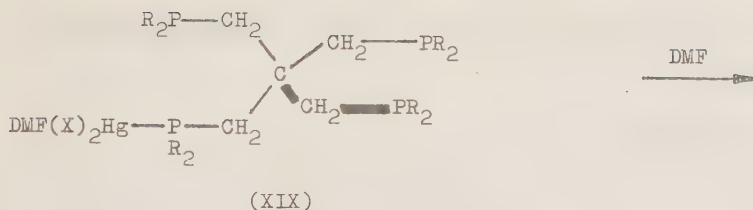


Es erscheint bemerkenswert, daß $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, das die Möglichkeit hätte gegenüber HgX_2 als viermal einzähniger Komplexligand zu wirken, wie so oft ausschließlich als zweimal zweizähniger Reaktionspartner fungiert¹⁷⁻²¹).

Die Quecksilber-Halogen-Spiroheterocyclen (XVI) konnten durch Totalanalyse gesichert werden. Sie sind sehr stabil und

äußerst schlecht löslich. Von allen herkömmlichen Lösungsmitteln kommen nur Pyridin, Nitrobenzol und DMF infrage. Da Molekulargewichtsbestimmungen in DMF nur etwa den fünften Teil der Werte ergeben, die für kovalente, monomere Komplexe (XVI) zu erwarten sind, müssen die Verbindungen in diesem Lösungsmittel in fünf Bestandteile zerfallen. Ein Beweis hierfür ist, daß im Laufe der Molekulargewichtsmessungen die gefundenen Werte ständig kleiner wurden. Aus Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol und DMF folgt, daß bei diesem Zerfall nur in geringem Umfange ionogene Bestandteile auftreten. Daher dürfte der Zerfall vorwiegend darin bestehen, daß in den Quecksilberhalogenkomplexen der schwächere P-Donator $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ z.B. durch den stärkeren N-Donator DMF teilweise oder sogar vollständig verdrängt wird (Gl.(16)).



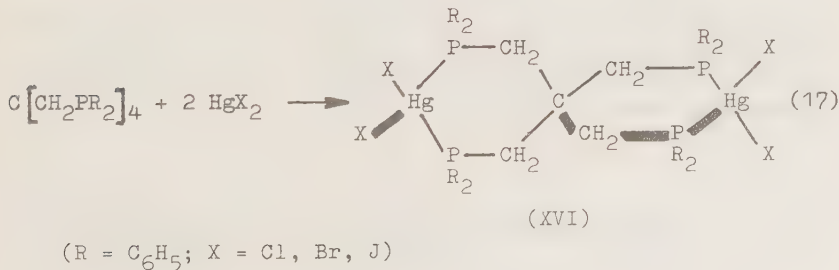


E) Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Quecksilber(II)halogeniden

Nachdem die Reduktion der Octahalogenderivate des Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methans mit elementarem Quecksilber zu spiroheterocyclischen Quecksilberhalogenkomplexen führt (Gl.(15)), schien es interessant, diese auch auf direktem Wege durch Umsetzung von C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ mit Quecksilber(II)halogeniden darzustellen.

I) Darstellung

Setzt man C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ mit HgX₂ (X = Cl, Br, J) im Molverhältnis 1:2 in siedendem Aceton unter Rückfluß um, so erhält man nach Gl.(17) die entsprechenden Quecksilber-Halogen-Spiroheterocyclen (XVI). Analysen und IR-Spektren zeigen, daß



diese Verbindungen mit den nach Gl.(15) zugänglichen spiroheterocyclischen Komplexen identisch sind.

II) IR-Spektren

Die IR-Spektren der spiroheterocyclischen Quecksilberhalogenkomplexe finden sich in Tabelle 3 mit ihren Zuordnungen zusammengestellt. Die inneren Schwingungen der Phenylkerne wurden aus schon früher genannten Gründen weggelassen. das gleiche gilt für die ν und δCH_2 .

Bemerkenswert erscheint, daß der spiroheterocyclische Quecksilberchlorkomplex mit einem Mol Aceton auskristallisiert. Die CO- und CC_2 -Valenzschwingung des Acetons werden bei 1709 und 1222 cm^{-1} gefunden. Wie ein Vergleich mit reinem Aceton zeigt (Tab. 3), werden diese Absorptionen durch die Bindung im Kristall praktisch nicht verändert. Daraus kann gefolgert werden, daß das Aceton nur als Einschlußsolvens vorliegt und an keines der beiden Hg-Atome eine fünfte Koordinationsstelle besetzt.

Die Schwingungen des Neopentangerüsts (δCH_2 , νCC_4 , δCH_2 , $\delta\text{CC}_4\text{P}_4$ bzw. $\delta\text{H-C-P}$) sind häufig in zwei, meist sogar drei Banden aufgespalten. Dies deutet darauf hin, daß die Symmetrie T_d des Neopentangerüsts praktisch vollständig aufgehoben ist (C_1) und die spirocyclischen Ringsysteme keinerlei Symmetrie mehr besitzen.

ν_1 , ν_2 und $\nu_3\text{P-C}_6\text{H}_5$ sind, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Ligandenschwingungen zeigt, durch die Koordination der P-Atome am Hg nach kurzen Wellen verschoben. Die beobachteten Frequenzen stehen in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Werten, wie sie Deacon und Green⁵⁵⁾ für die Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{HgX}_2$ (X = Cl, Br, J) gefunden haben. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß sämtliche P-Donatoren koordinativ am Quecksilber gebunden sind. In keinem Fall konnten nämlich noch zusätzlich Banden um 1090 , 690 und 450 cm^{-1} beobachtet werden.

55) G. B. Deacon u. J. H. S. Green, Chem. and Ind. 1965, 1031.

Tabelle 3

Zuordnung	$\text{C}[\text{CH}_2\text{F}(\text{Cl})_2\text{R}_2]_4$ + Hg	$\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2]_4$ + HgCl ₂	$\text{C}[\text{CH}_2\text{F}(\text{Br})_2\text{R}_2]_4$ + Hg	$\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2]_4$ + HgBr ₂	$\text{C}[\text{CH}_2\text{F}(\text{J})_2\text{R}_2]_4$ + Hg	$\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2]_4$ + HgJ ₂	Aceton	$\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2]_4$
YCO (Aceton)		1709 m-st					1707	
fCH ₂		1406 m, b 1398 m, b	1415 s-m 1402 m		1406 m	1404 m		
Y ₂ OC ₂ (Aceton)		1222 s-m					1225	
Y ₄ P-C ₆ H ₅		1099 st	1101 st	1118 Sch 1098 st		1097 m-st		1093 st
YCO ₄ /qCH ₂		1050 s 1041 s-m	1055 s-m	1056 s 1059 s 977 m	1057 s	1055 s 1059 s 984 m		
qCH ₂ /yOC ₄		851 m 825 s-m	859 m 842 m 821 m	846 m-st 835 Sch 824 Sch	851 Sch 842 m 821 Sch	850 Sch 840 m 821 m		
Y ₂ P-C ₆ H ₅		703 m-st	722 m 715 s-m	716 m	700 m	700 m		698 set
fCO ₄ P ₄ und fH-O-P	560 m 538 s-m	556 m 533 s-m	580 m	580 m 556 s-m	561 s	562 s-m		
Y ² -C ₆ H ₅	514 st	515 st	511 est	511 est	511 est	514 est		
Y ² -CH ₂	475 m-st	484 m-st	483 m-st	484 m-st	478 m-st	488 m-st		477 m
Y ³ -C ₆ H ₅	460 Sch	469 m	465 m	470 m 460 m	455 s-m	458 s-m		455 m
[Y ² (C _{arom.}) ₂]	420 s	424 s	424 s	422 s	411 s	413 s		420 s
YHg-X (B ₂) (A ₁)	265 m-st 250 Sch	267 m-st 252 Sch	< 200 < 200	< 200 < 200	< 200 < 200	< 200 < 200		

Abkürzungen: siehe Tabelle 1, R = C₆H₅.

In früheren Arbeiten¹⁷⁻²⁰⁾ konnte verschiedentlich gezeigt werden, daß die zwei, in ein spiroheterocyclisches Undecansystem eingebauten Metallkoordinationspolyeder weder bindings- noch massenmäßig miteinander koppeln. Dementsprechend geben diese beiden Metallkoordinationspolyeder 1R-Absorptionen, wie sie nur für ein einzelnes Koordinationspolyeder zu erwarten sind. Wie ebenfalls in früheren Arbeiten¹⁷⁻²⁰⁾ festgestellt werden konnte, können die Schwingungen der an das Metall gebundenen Substituenten zu Strukturbestimmungen herangezogen werden. Auf die spiroheterocyclischen Quecksilberhalogenderivate übertragen bedeutet dies, daß wichtige Informationen bezüglich der Struktur dieser Verbindungen aus den Quecksilber-Halogen-Valenzschwingungen zu erhalten sind. Da Quecksilber(II) vierfach nur tetraedrisch koordiniert sein kann, besitzen die Koordinationspolyeder des Quecksilbers in den spiroheterocyclischen Komplexen (XVI) eine Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} . Im 1R-Spektrum sind folglich zwei Hg-X-Valenzschwingungen der Klasse A_1 und B_2 zu erwarten. Wie aus Tab. 3 ersichtlich, wurden diese lediglich für den chlorhaltigen Spiroheterocyclus beobachtet. Die Lage der Absorptionen entspricht der, wie sie Deacon und Green⁵⁶⁾ für den Komplex $[(C_6H_5)_3P]_2HgCl_2$ gefunden haben. Von den beiden Banden wird die intensitätsstärkere bei 265 cm^{-1} der asymmetrischen, die schwächere bei 250 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung zugeordnet. Für die brom- und jodhaltigen Spiroheterocyclen sind die Hg-Br- und Hg-J-Valenzschwingungen unter 200 cm^{-1} zu erwarten. Dies folgt insbesondere aus den Untersuchungen von Deacon und Green⁵⁶⁾ an den Komplexen $[(C_6H_5)_3P]_2HgX_2$ ($X = Br, J$).

Abschließend sei der Vollständigkeit halber noch erwähnt, daß aufgrund der IR-Spektren für die Quecksilberhalogenderivate des tetratertiären rhosphins $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ hochpolymere spiroheterocyclische Strukturen (XX), wie sie infolge der Unlöslichkeit der Verbindungen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln denkbar waren, nicht gänzlich ausgeschlossen werden können. Nachdem jedoch $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ seinen größten Chelateffekt⁵⁷⁾ nur als

56) G. E. Deacon u. J. H. S. Green, Chem. Comm. 1966, 629.

57) F. A. Cotton, G. Wilkinson, anorganische Chemie, S. 145, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.; Interscience Publishers (1967).

Die Unlöslichkeit der Komplexe dürfte somit nicht in einer hochpolymeren Anordnung, als vielmehr in den hohen Molekulargewichten der Verbindungen begründet sein.

F) Chalkogenderivate des tetratertiären Phosphins Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methan und des tetratertiären Arsins Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan

Während Chalkogenderivate von mono- und ditertiären Phosphinen^{3,59-66)} und Arsinen⁶⁷⁻⁶⁹⁾ vielfach eingehend beschrieben wurden, fehlen diesbezügliche Angaben über tri- und tetratertiäre Phosphine und Arsine vollkommen. Da infolge des Neopentangerüsts Nachbargruppeneffekte unvermeidlich sind und Analogien

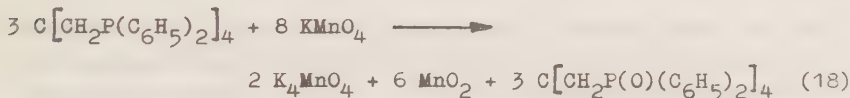
-
- 59) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/I, S. 174, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 und die dort zit. Lit.
- 60) K. Issleib u. F. Krech, Chem. Ber. 94, 2625 (1961).
- 61) C. Stuebe, W. M. LeSuer u. G. R. Norman, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 (1955).
- 62) G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, S. 98, Verlag John Wiley and Sons Inc., London 1950 und die dort zit. Lit.
- 63) A. M. Aguiar, J. Beisler u. A. Mills, J. org. Chemistry 27, 1001 (1962).
- 64) A. M. Aguiar, J. Giacin u. A. Mills, J. org. Chemistry 27, 674 (1962).
- 65) P. Nicpon u. D. W. Meek, Inorg. Chem. 5, 1297 (1966).
- 66) R. A. Zingaro, B. H. Steves u. K. Irgolic, J. organometal. Chem. 4, 320 (1965).
- 67) A. Merianian u. R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 5, 187 (1966).
- 68) R. A. Zingaro u. A. Merianian, Inorg. Chem. 3, 580 (1964).
- 69) P. Nicpon u. D. W. Meek, Chem. Comm. 1966, 398.

zu ditertiären Phosphinen nicht ohne weiteres bestehen, erschien es interessant, Chalkogenderivate derartiger vierzähliger Phosphine und Arsine darzustellen und zu untersuchen.

I) Die Chalkogenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans

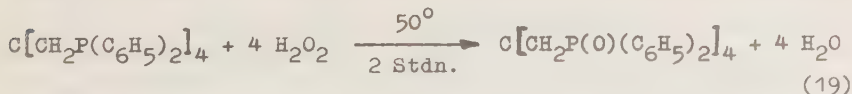
1) Darstellung

Gegenüber elementarem Sauerstoff ist $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ praktisch resistent. Will man die vier tertiären Phosphingruppen in die entsprechenden Phosphinoxidgruppen überführen, so bedarf es hierzu stärkerer Oxydationsmittel. Setzt man nach der von Issleib et al.⁶⁰⁾ beschriebenen Methode $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ langsam mit $KMnO_4$ in Aceton um, so wird zwar nach Gl.(18) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid (XXII) gebildet (IR-spek-



(XXII)

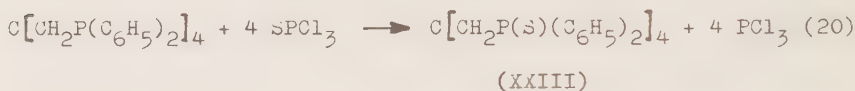
trooskopischer Nachweis), jedoch setzt es sich - wie Blindversuche mit auf anderem Wege dargestelltem Phosphinoxid ergeben haben - mit $KMnO_4$ in einer noch nicht näher untersuchten Reaktion weiter um und war daher nicht frei von Nebenprodukten zu isolieren. Besser und rein ist es hingegen durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit 10-proz. Wasserstoffperoxid in Aceton⁶¹⁾ bei ca. 50° (Gl.(19)) erhältlich. Durch Fällen mit Petroläther läßt



sich die Verbindung aus der acetonischen Lösung in ca. 80-proz. Ausbeute isolieren. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die angegebene Zusammensetzung. Mit Methyljodid lassen sich erwartungsgemäß keine nichtoxydierten tertiären Phosphingruppen mehr nachweisen.

Mit elementarem Schwefel setzt sich $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in Toluol bei 50 - 60° zu Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetrasulfid (XXIII) um. Jedoch läßt es sich bei dieser Art der Umsetzung - speziell wenn man sie in Benzol durchführt - nicht gänzlich vermeiden, daß die S_8 -Moleküle nur teilweise abgebaut werden und so in Nebenreaktionen auch Polysulfidderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans, z.B.

$C[CH_2P(S)_3(C_6H_5)_2]_4$, entstehen. Frei von Nebenprodukten kann das Phosphintetrasulfid hingegen durch Erhitzen von Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methan mit $SPCl_3$ ^{63,64)} unter Rückfluß nach Gl.(20) dargestellt werden. $SPCl_3$ überträgt dabei den



Schwefel quasi atomar an den C-gebundenen Phosphor, so daß auf diese Weise keine Polysulfidderivate gebildet werden. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die Verbindung durch Zugabe von Petroläther ausgefällt. Das Phosphintetrasulfid weist keine methylierbaren Phosphingruppen mehr auf. Totalanalyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Zusammensetzung.

Die wenigen bisher bekannt gewordenen tertiären Organoposphinselenide wurden im allgemeinen aus den jeweiligen Phosphinen und elementarem, rotem Selen dargestellt, indem die Reaktionspartner in einem inerten Lösungsmittel unter Rückfluß erhitzt wurden^{59,62)}. Setzt man in Analogie $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit rotem Selen im Molverhältnis 1:4 in siedendem Benzol um, so erhält man nicht das zu erwartende Tetraselenid Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetraselenid (XXIV), sondern nur Produkte mit einem niedrigerem Selengehalt. Ein nicht unerheblicher Teil des eingesetzten roten Selens wird nämlich unter diesen Reaktionsbedingungen innerhalb von 1-2 Stdn. in die graue, nicht reaktionsfähige, metallische Modifikation umgewandelt. Filtriert man die Reaktionslösung vom grauen Selen ab und versetzt sie erneut mit rotem Selen, so wird auch dieses bei der Siedetemperatur des Benzols innerhalb weniger Minuten wieder in die graue Modifikation übergeführt. Ein Fortschreiten der Reaktion im Sinne der quantitativen Bildung des Phosphintetraselenids konnte nicht

beobachtet werden. Das, nach abermaligem Abfiltrieren des grauen Selens, isolierte Reaktionsprodukt besteht aufgrund der Analysen vorwiegend aus dem Di- und Triselenid des Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methans. Daher ist Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetraselenid auf diesem Wege, zumindest rein, nicht zugänglich. Einfach und in guten Ausbeuten erhält man es dagegen nach der kürzlich von Nicpon und Meek⁶⁵⁾ zur Synthese von mono- und ditertiären Arylphosphinseleniden beschriebenen Methode. Hierzu setzt man $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $KSeCN$ in siedendem Acetonitril⁷⁰⁾ unter Rühren nach Gl.(21) im Mol-verhältnis 1:4 um. Aus der Reaktionslösung scheidet sich als



ein aus KCN und dem Phosphintetraselenid bestehendes kristallines Gemisch aus, das nach beendeter Reaktion abfiltriert und zur Herauslösung des KCN mit Wasser gewaschen wird. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Totalanalyse und Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

Während Tellur mit monotertiären alkyl-, alkylaryl- und acylphosphinen, wenn auch teilweise in nur geringen Ausbeuten, die entsprechenden Organophosphintelluride⁶⁶⁾ bildet, reagiert es mit dem tetratertiären Phosphin $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ weder in siedendem Toluol noch in geschmolzenem Zustand in nennenswertem Umfang. Da Tellurocyanate bisher nicht synthetisiert werden konnten, scheidet eine Darstellung von $C[CH_2P(Te)(C_6H_5)_2]_4$ analog Gl.(21) aus.

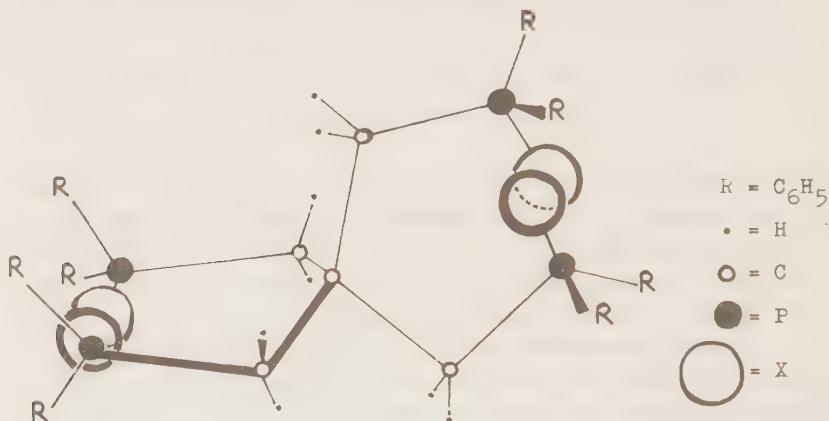
2) IR-Spektren, Struktur- und Bindungsfragen

Die IR-Spektren der Phosphintetrachalkogenide wurden im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} vollständig aufgenommen. Zwischen 4000 und 400 cm^{-1} gelangten die Verbindungen in Form von KBr-Preßlingen und zwischen $700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ als Nujolsuspensionen zur

70) G. R. Waitkins u. R. Shutt, Inorg. Synth., Vol. 6, 186, Verlag McGraw-Hill, New York, London 1946.

Aufnahme. Da jedoch bei diesen Aufnahmetechniken Bandenaufspaltungen infolge von Kristalleffekten nicht auszuschließen sind, wurden die Substanzen, soweit als möglich gelöst in CS_2 bzw. CH_2Cl_2 , ausschnittsweise registriert.

Nach der Methode der lokalen Symmetrie⁴⁵⁾ ist für die Verbindungen vom Typ $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{X})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) (Abbild. 1) wieder ein IR-Spektrum zu erwarten, das eine Überlagerung der Teilspektren des Neopentanskeletts, CC_4 (lokale Symmetrie T_d), der $\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$ -Gruppe (lokale Symmetrie C_s) und der $\text{C}_{\text{aliph.}}-\text{P}(\text{X})-(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe (lokale Symmetrie C_s) darstellt.



Abbild. 1. Strukturvorschlag für Verbindungen des Typs $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{X})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

Das Kohlenstoffskelett, CC_4 , der Neopentylgruppierung sollte Anlaß zu je einer IR-aktiven Valenz- (ν_{CC_4}) und Deformationsschwingung (δ_{CC_4}) geben¹³⁾. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, ist diese Erwartung nur für das Phosphinoxid-Derivat streng erfüllt. Das Phosphinsulfid- und selenid-Derivat zeigen dagegen Frequenzaufspaltungen.

Tabelle 4. IR-Absorptionen des Neopentangerüsts in cm^{-1}

Zuordnung	Phosphin-tetraoxid	Phosphin-tetrasulfid	Phosphin-tetraselenid
$\nu_{\text{CC}_4} (\text{F}_2)$	1055 m	1060 s 1048 s	1062 s 1051 s
$\delta_{\text{CC}_4} (\text{F}_2)$	360 m	358 s 343 s	330 s-m 318 s
Abkürzungen: siehe Tabelle 1			

Die Schwingungen der CH_2 -Gruppe sind in Tab. 5 zusammengestellt. Für ihre Zuordnung kann auf frühere Arbeiten Bezug genommen werden^{12, 13, 20}).

Tabelle 5. IR-Absorptionen der CH_2 -Gruppe in cm^{-1}

Zuordnung	Phosphin-tetraoxid	Phosphin-tetrasulfid	Phosphin-tetraselenid
$\nu_{\text{S}} \text{CH}_2$	2930 s-m	2930 s-m	2927 s-m
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	2900 m	2900 m	2895 m
δCH_2	1398 m	1397 m	1397 m
$\gamma_{\text{od.}} \tau \text{CH}_2$	1208 s-m	1207 s-m	1212 s-m
ρCH_2	824 m-st	835 m-st	834 m-st
Abkürzungen: siehe Tabelle 1; δ = scissoring, γ = wagging, τ = twisting, ρ = rocking.			

Von den beiden für die C-H-Valenzschwingungen infrage kommenden Absorptionen, wird die intensitätsstärkere Bande bei 2900 cm^{-1} der asymmetrischen Schwingung zugesprochen. Vereinzelt, im Bereich von 1260 bis 1340 cm^{-1} auftretende, sehr schwache

Absorptionen, die entweder Wagging- bzw. Twistingschwingungen der CH_2 -Gruppe oder aber Aufspaltungen der in diesem Gebiet auftretenden C-C-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen der C_6H_5 -Gruppe darstellen, wurden nicht in Tab. 5 mit aufgenommen.

Von den Schwingungen der $\text{C}_{\text{aliph.}}\text{-P(X)(C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe ($\text{X} = \text{O, S, Se}$) finden sich in Tab. 6 nur die für Struktur- und Bindungsfragen wesentlichen Valenz- und Deformationsschwingungen zusammengestellt. Die inneren Schwingungen⁴²⁾ der C_6H_5 -Gruppen ($\nu_{1-5}\text{CH}$, $\nu_{1-6}\text{CC}$, $\delta_{1-5}\text{CH}$, $\gamma_{1-5}\text{CH}$, $\nu_{1,2}\text{R}$ und δR)^{12,20)}, die in allen monosubstituierten Benzolderivaten⁴¹⁾ innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant auftreten, wurden daher weggelassen.

Da die Valenzschwingungen $\nu\text{P-C}_{\text{arom.}}$ in Abhängigkeit von den Massen- und Kraftkonstantenverhältnissen mit zwei Ringschwingungen⁴²⁾ des C_6 -Ringes koppelt, besitzt jede der drei Schwingungen nicht mehr vollständig ihren ursprünglichen Charakter. Man bezeichnet sie daher vielfach auch als $\nu_{1-3}\text{P-C}_6\text{H}_5$ ^{43,44)}. Allerdings besitzt ν_3 vorwiegend PC-Charakter, so daß bei der Bindung zweier Phenylgruppen an ein P-Atom diese in eine Takt- und Gegentaktschwingung aufspaltet. Bei ν_1 und ν_2 werden diese Frequenzaufspaltungen, besonders wenn noch zusätzlich schwere Elemente oder Elementgruppen am Phosphor gebunden sind, nicht oder kaum beobachtet. In Übereinstimmung mit den Erwartungen findet man für die Phosphintetrachalkogenide neben den zwei $\nu\text{P-C}_{\text{arom.}}$ noch die Valenzschwingungen $\nu\text{P-C}_{\text{aliph.}}$ und $\nu\text{P-X}$. Auffallend ist die relativ niedrige Lage und große Intensität der $\nu\text{P-C}_{\text{aliph.}}$, was darauf hindeutet, daß die Schwingung von den Massen X stark abhängig ist und in gewissem Umfang auch den Charakter einer Deformationsschwingung⁴⁸⁾ ($\delta\text{H-C-P}$) besitzt. Das Auftreten von vier Valenzschwingungen und die Aufspaltung der massenabhängigen Deformationsschwingungen $\nu\text{P-C}_6\text{H}_5$ ^{12,20)} (eigentlich $\gamma(\text{C}_{\text{arom.}})(\text{C}_{\text{aliph.}})(\text{X})\text{P-C}_6\text{H}_5$) und $\delta\text{P-C}_6\text{H}_5$ (eigentlich $\delta(\text{C}_{\text{arom.}})(\text{C}_{\text{aliph.}})(\text{X})\text{P-C}_6\text{H}_5$ in vier Komponenten zeigen an, daß die $\text{P(X)(C}_{\text{aliph.}})(\text{C}_{\text{arom.}})_2$ -Gruppen in den Verbindungen praktisch keine Symmetrieelemente mehr aufweisen. Diese Symmetrierniedrigung nach C_1 dürfte auf die schon beim Triphenylphosphin beobachtete Verdrehung der Phenylkerne gegeneinander zurückzuführen sein^{43,46)}. Sämtliche in Tab. 6 aufgeführten Fre-

Tabelle 6. IR-Absorptionen der $P(X)(C_{\text{aliph.}})(C_{\text{arom.}})_2$ -Gruppe
in cm^{-1}

Zuordnung	Phosphin- tetraoxid	Phosphin- tetrasulfid	Phosphin- tetraselenid
$\nu_1 P-C_6H_5$	1115 m-st 1105 m	1099 st	1096 st
$\nu_2 P-C_6H_5$	714 m 695 Sch	708 sst	704 st
$\nu P-X$	1187 m-st *	625 st ** 613 sst **	558 m-st ** 540 st **
$\nu P-C_{\text{aliph.}}$	590 st	560 st 537 s	528 st 516 Sch
$\nu P(C_{\text{arom.}})_2$ ($\equiv \nu_3 P-C_6H_5$)	484 470 s-m	460 s-m 450 s-m 430 s 422 s	444 s-m 439 s-m 421 s-m 416 s-m
$\gamma P-C_6H_5$	548 sst 540 Sch 516 m 506 m	521 sst 506 Sch 494 m 483 m 477 m	506 st 497 Sch 489 m 475 m 460 m
$\delta P-C_6H_5$	324 s 310 s 292 s 284 s	328 s 318 s 307 s 304 s 293 s 284 s 277 s 271 ss	308 s, b 292 s 284 s 270 s

Abkürzungen: siehe Tabelle 1; * in CH_2Cl_2 , ** in CS_2 .

quenzen zeigen beim Übergang vom Phosphintetroxid zum -tetra-
selenid die erwartete Massenabhängigkeit. Überraschend ist je-
doch, daß die Valenzschwingungen ($\nu P-X$, $\nu P-C_{\text{aliph.}}$, $\nu P(C_{\text{arom.}})$)

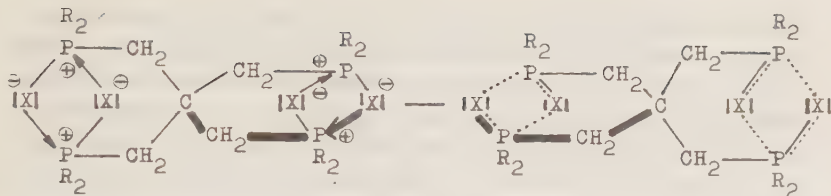
und teilweise auch die Deformationsschwingungen ($\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$, $\delta_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$) der $\text{P}(\text{X})(\text{C}_{\text{aliph.}})(\text{C}_{\text{arom.}})_2$ -Gruppe beim Phosphintetrasulfid und -selenid noch weiter aufspalten. Da die für das Phosphintetroxid gefundenen Schwingungen des Molekülgerüsts (vgl. auch Tab. 4) nicht aufspalten, ist als Ursache für die Frequenzaufspaltungen beim Phosphintetrasulfid und -selenid eine Kopplung zwischen den einzelnen $-\text{P}(\text{X})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen über das Neopentangerüst auszuschließen, zumal sie gerade mit zunehmender Masse von X ausbleiben sollten. Derartige Kopplungen über das Neopentangerüst konnten auch in anderem Zusammenhang nicht beobachtet werden^{17,19,20}. Verschiedene Autoren^{47,71-73}) konnten jedoch zeigen, daß Frequenzaufspaltungen und langwellige Verschiebungen insbesondere von P-O-, P-S- bzw. P-Se-Valenzschwingungen in ursächlichem Zusammenhang mit intermolekularen Assoziationen dieser P-O-, P-S- bzw. P-Se-Gruppen stehen. Da die hier untersuchten Verbindungen aufgrund von Molekulargewichtsbestimmungen monomer zu formulieren sind, können die beim Phosphintetrasulfid und -selenid sowohl im Festzustand als auch in Lösung gefundenen Frequenzaufspaltungen nur mit intramolekularen Assoziationen erklärt werden. Die nach Siebert⁷⁴⁾ aus den Valenzfrequenzen ($\nu_{\text{P-X}}$) für die P-X-Bindungen in den Phosphintetrachalkogeniden abgeschätzten Bindungsgrade ($N_{\text{PO}} = 1,9$; $N_{\text{PS}} = 1,3$; $N_{\text{PSe}} = 1,6$) stehen in Einklang mit obigen Bindungsvorstellungen. Somit sind die bei dem Phosphintetrasulfid und -selenid beobachteten Frequenzaufspaltungen auf Kopplung zwischen $\text{P}(\text{X})(\text{C}_{\text{aliph.}})(\text{C}_{\text{arom.}})_2$ -Gruppen über die Chalkogene (X) zurückzuführen. Da die Kopplung über Schwefel stärker ist als über Selen, sind beim Phosphintetrasulfid Frequenzaufspaltungen auch noch bei den intensitätsschwachen $\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$ beobachtbar. Bei den intensitätsstarken aber breiten $\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$ können sie dagegen nicht vollständig gefunden werden.

71) R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 2, 192 (1963).

72) F. N. Hooze u. P. J. Christen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 911 (1958).

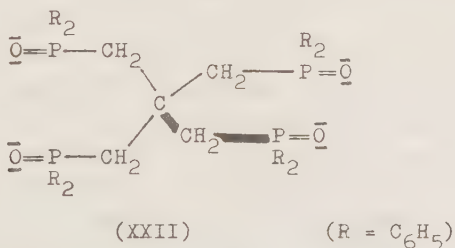
73) F. A. Cotton, R. D. Barnes u. E. Bannister, J. chem. Soc. [London] 1960, 2199.

74) loc. cit. 49) S. 33-36.



Strukturen für (XXIII) und (XXIV), ($R = C_6H_5$; $X = S, Se$)

Entsprechend einem Bindungsgrad von $N_{PO} \sim 2$ zeigen die P-O-Gruppen im Phosphintetroxid keine Neigung zu intramolekularen Assoziationen. Die Bindungsverhältnisse werden am besten durch folgende Struktur für (XXII) wiedergegeben.



II) Die Chalkogenderivate des Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methans

1) Darstellung

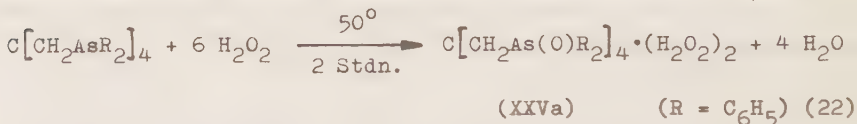
Die Umsetzung von Triphenylphosphin mit Wasserstoffperoxid in Aceton führt zu einem stabilen, kristallinen Addukt der Zusammensetzung $[(C_6H_5)_3PO]_2 \cdot H_2O_2$, welches beim Erhitzen im Vakuum (160°) in das reine Phosphinoxid übergeht^{75,76}). Ein ähnliches Addukt bildet auch Triphenylarsin, für dessen Zusammensetzung

75) D. B. Copley, F. Fairbrothers, J. R. Miller u. A. Thompson, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 300.

76) R. D. Temple, Y. Tsuno u. J. Leffler, J. org. Chemistry 28, 2495 (1963).

zung die Formeln $[(C_6H_5)_3AsO]_2 \cdot H_2O_2$ ⁷⁷⁾ und $(C_6H_5)_3AsO \cdot H_2O_2$ ⁷⁸⁾ diskutiert werden. Beim Erhitzen auf 135° läßt es sich ebenfalls in Triphenylarsinoxid überführen. Überraschenderweise setzt sich $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Wasserstoffperoxid in Aceton nur zu $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ und nicht zu einem H_2O_2 -Addukt um. Im Gegensatz hierzu reagiert $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ mit H_2O_2 zu einem Arsintetroxid-Wasserstoffperoxid-Addukt.

Setzt man $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ mit 10-proz. H_2O_2 in Aceton bei ca. 50° um, so erhält man nach Gl.(22) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid, das mit überschüssigem H_2O_2 ein 1:2-Addukt (XXV) bildet. Dieses, auf Zugabe von Petroläther



zunächst als Öl anfallende Produkt, wird nach Entfernen des Lösungsmittels und Erhitzen auf ca. 80° im Hochvakuum kristallin. Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Petroläther wird schließlich das reine 1:2-Addukt erhalten. Elementaranalyse und Molekulargewicht bestätigen seine Zusammensetzung. Nach Aufschlämmen des 1:2-Adduktes in verdünnter H_2SO_4 läßt sich durch Zugabe von Titanylsulfat H_2O_2 nachweisen.

Erhitzt man das 1:2-Addukt im Hochvakuum auf 130-140°, so geht es unter Abspaltung von H_2O_2 in das reine Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid über.

Während auf diese Weise das Arsintetroxid noch zugänglich ist, gelang es bisher nicht, die homologen Tetrasulfide-, selenide- und telluride darzustellen. So bildet $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ mit $PSCl_3$ in uneinheitlicher Reaktion Produkte, die mehr als vier g-Atom Schwefel im Molekül enthalten. Im Gegensatz zu $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, das mit $KSeCN$ in glatter Reaktion ein Tetra-

77) D. B. Copley, F. Fairbrothers u. A. Thompson, J. Less. Common Metals 8, 256 (1965).

78) G. V. Howell u. R. L. Williams, J. chem. Soc. [London] (A) 1968, 117.

selenid bildet, reagiert $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ mit $KSeCN$ überhaupt nicht. Auch durch Umsetzung von $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ mit $(SeCN)_2$ konnte kein Arsintetraselenid erhalten werden. Versuche, ein Tetratellurderivat durch Umsetzung von $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ mit elementarem Tellur, oder von $C[CH_2As(Br)_2(C_6H_5)_2]_4$ mit K_2Te darzustellen führten ebenfalls nicht zum Erfolg.

2) IR-Spektren und Struktur des Arsintetroxids und seines Wasserstoffperoxid-1:2-Addukts

Die IR-Spektren (mit Ausnahme der inneren Schwingungen der Phenylkerne und der νCH_2 und δCH_2 des Neopentangerüsts) des Arsintetroxids und seines 1:2-Addukts sind in Tab. 7 zusammen gestellt. Zu Vergleichszwecken wurden außerdem noch die analogen IR-Banden des tetratertiären Arsins und des kristallinen Wasserstoffperoxids⁷⁹⁾ mit aufgenommen.

Das IR-Spektrum des festen $C[CH_2As(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot (H_2O_2)_2$ ist im Wesentlichen mit dem des reinen Arsintetroxids identisch. Jedoch finden sich in dem Spektrum des 1:2-Addukts u. a. zusätzlich zwei breite Banden mittlerer Intensität bei 3170 und 2820 cm^{-1} . Die erste Bande, die noch eine Schulter bei 3270 cm^{-1} aufweist, kann der symmetrischen und asymmetrischen OH-Valenzschwingung des Wasserstoffperoxids zugeordnet werden. Ihre, im Vergleich zum gasförmigen und flüssigen H_2O_2 ⁸⁰⁾, relativ niedrige Lage hat ihre Ursache in der Ausbildung starker Wasserstoffbrücken zum arsengebundenen Sauerstoff. Die diesen $(-H \cdots \bar{O} =)$ -Brücken entsprechende Valenzschwingung wird der Absorption bei 2820 cm^{-1} zugeordnet. Da im kristallinen H_2O_2 ⁷⁹⁾ ein Ober- bzw. Kombinationston der $\delta O-O-H$ bei ca. 2730 cm^{-1} auftritt, erklärt sich die Intensität der $(-H \cdots \bar{O} =)$ -Schwingung aus der Fermi-Resonanz mit diesem Ober- bzw. Kombinationston. Die gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen, die Howell und Williams⁷⁸⁾ für das Addukt $(C_6H_5)_3AsOH_2O_2$ fanden.

79) R. L. Miller u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 34, 265 (1961).

80) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 97, John Wiley and Sons Inc., New York, London 1963.

Tabelle 7

Zuordnung	$\nu[\text{CH}_2\text{AsR}_2]_4$ fest in KBr	$\nu[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})\text{R}_2]_4$ fest in KBr	$\nu[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})\text{R}_2]_4$ gelöst in CH_3CN	$\nu[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})\text{R}_2]_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ fest in KBr bzw. Nujol	H_2O_2 79) krist. (-73°)
$\nu_{\text{S}}-\text{O}-\text{H}$				3270 Sch	3291
$\nu_{\text{as}}-\text{O}-\text{H}$				3170 m-st, b	3208
$\nu-\text{H}\cdots\ddot{\text{O}}=\text{N}$				2820 m, b	(2732)
$\delta_{\text{S}}\text{O}-\text{O}-\text{H}$				1403 s-m (?)	1404
$\delta_{\text{as}}\text{O}-\text{O}-\text{H}$				1388 m-st	1380
$\nu_{\text{AS}}-\text{C}_6\text{H}_5$	1080 m-st 1073 m	1087 st	1088 m	1089 sst	
$\nu\text{CO}_4/\nu\text{CH}_2$	1047 s 978 m 973 s-m	1045 s-m	CH_3CN	1045 m	
$\nu\text{O}-\text{O}$					
$\nu_{\text{AS}}=\text{O}$		896 sst 890 Sch 877 Sch	895 m	920 s-m 895 sst 880 Sch 874 Sch	880
$\nu\text{CO}_4/\nu\text{CH}_2$	812 m-st 793 m	823 s-m 807 s-m	858 s-m 828 s-m	823 s-m 801 s-m	
$\nu_{\text{AS}}-\text{C}_6\text{H}_5$	670 m-st	680 m	680 m	680 m	
$\nu_{\text{O}}-\text{O}-\text{H}$				640 s-m	635
$\nu_{\text{AS}}-\text{C}_6\text{H}_5$	500 Sch 491 sst 463 st				
$\delta\text{CO}_4\text{As}_4$	391 s-m			385 s-m	
$\nu_{\text{AS}}-\text{CH}_2$	336 m			393 st	
$\nu_{\text{AS}}-\text{C}_6\text{H}_5$	315 m-st 295 st			346 st 332 m-st	
$\delta_{\text{AS}}-\text{C}_6\text{H}_5 (?)$				305 m 294 m	

Abkürzungen: siehe Tabelle 1; R = C_6H_5 , *) $\nu\text{H}\cdots\ddot{\text{O}}=\text{N}$ und/oder Ober-
bzw. Kombinationschwingung der δ_{S} und δ_{as} O-O-H,
 ν_{t} = Torsionschwingung um die O-O-Achse.

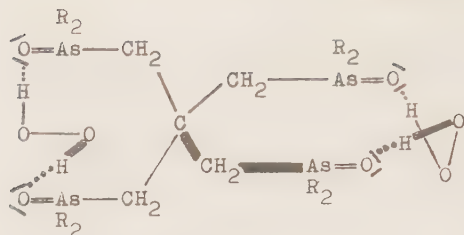
Wie ein Vergleich mit den IR-Spektren des kristallinen (-73°) Wasserstoffperoxids zeigt, sind auch zu diesem die Analogien sehr groß. Das gilt insbesondere für die ν -O-O-Valenz- und (O-O-H)-Deformationsschwingungen (ν O-O, δ O-O-H, ρ_t O-O-H). Ihre Zuordnung erfolgt in Anlehnung an Arbeiten verschiedener Autoren^{79,81}). Die Zuordnung der O-O-Valenzschwingung zu der Bande bei 920 cm^{-1} ist allerdings etwas unsicher, dabei ca. 895 cm^{-1} die sehr intensitätsstarke und breite Bande der AsO-Valenzschwingung auftritt. Möglicherweise kommt die ν O-O zumindest teilweise unter der ν As=O zu liegen. Die Aufspaltung der ν As=O dürfte, wie ein Vergleich mit dem Lösungsspektrum des Arsintetroxids zeigt, in Effekte des kristallinen Zustands begründet sein. Bis auf wenige Ausnahmen⁸²⁾ werden die As=O-Frequenzen bei der Koordination an Metallen nach niederen Frequenzen verschoben^{78,82)}. Daß, bei einer Koordination der AsO-Gruppe an Wasserstoff, eine derartige Verschiebung praktisch nicht beobachtet wird, dürfte mit der geringeren Masse des Wasserstoffs und dem schon relativ niedrigen Bindungsgrad der As=O-Bindung ($N_{\text{AsO}} = 1,5$) zusammen hängen.

Aus der Tatsache, daß das IR-Spektrum des $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2)_2$ im Bereich von 3600 bis 3400 cm^{-1} keinerlei Absorptionen aufweist, folgt, daß das H_2O_2 in diesem Addukt keine freien OH-Gruppen mehr besitzt und somit als zweizähniger Reaktionspartner wirkt. Nachdem Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform für das 1:2-Addukt lediglich monomere Strukturen zulassen, können sich die zwei Moleküle H_2O_2 an ein Molekül Arsintetroxid zweizähnig nur gemäß (XXVa) oder entsprechend (XXVb) koordinieren. Die Ausbildung einer Struktur (XXVb) mit einer cis-Anordnung der H-Atome im Wasserstoffperoxid erscheint jedoch unwahrscheinlich, zumal Hunt et al.⁸³⁾ zeigen konnten, daß das Potentialmaximum

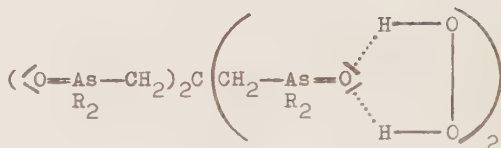
81) W. P. Griffith u. T. D. Wickins, J. chem. Soc. (A) [London] 1968, 397.

82) G. B. Deacon u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1965, 6107.

83) R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters u. K. T. Hecht, J. chem. Physics 42, 1931 (1965).



(XXVa)



(XXVb)

(R = C₆H₅)

für die cis-Konfiguration im dampfförmigen H₂O₂ um 7 Kcal/Mol über dem Grundzustand liegt. Es wird daher der Struktur (XXVa) der Vorzug gegeben. In den elfgliedrigen spirocyclisch verknüpften Ringen kann nämlich das H₂O₂ seine ursprüngliche Anordnung der H-Atome beibehalten, ohne daß es zu einer Verzerrung in den Ringen kommen würde. Für das Vorliegen weitgehend spannungsfreier Ringe spricht auch das IR-Spektrum. Aus den geringfügigen Aufspaltungen der Schwingungen des Neopentangerüsts (ν_{CC}₄, ν_{CH}₂) folgt daher, daß dieses eine nahezu ungestörte Tetraedersymmetrie besitzt.

Die As-CH₂- und As-C₆H₅-Valenzschwingungen (ν_{As-CH₂}, ν_{1-3 As-C₆H₅}) zeigen beim Übergang vom Arsin zu den Arsinsauerstoffderivaten die erwartete Verschiebung nach kurzen Wellen.

G) Über das komplexchemische Verhalten der Chalkogenderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans

Wie im voranstehenden Kapitel gezeigt werden konnte, sind die Chalkogenderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans, C[CH₂P(X)(C₆H₅)₂]₄ (X = O, S, Se), für X = S und Se intramolekular, spiroheterocyclisch assoziiert. Nachdem, wie

die tertiären Phosphine, allgemein auch deren Phosphinoxide⁷³⁾, -sulfide⁸⁴⁻⁸⁶⁾ und -selenide⁶⁹⁾ zur Komplexbildung befähigt sind, war es interessant zu untersuchen, inwieweit die Chalkogenide des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans zur Komplexbildung befähigt sind und es zur Aufhebung der intramolekularen Assoziationen kommt. Aus nahe liegenden Gründen wurde zunächst ihr komplexchemisches Verhalten gegenüber Quecksilber(II)halogeniden, und hier speziell Quecksilber(II)bromid, untersucht.

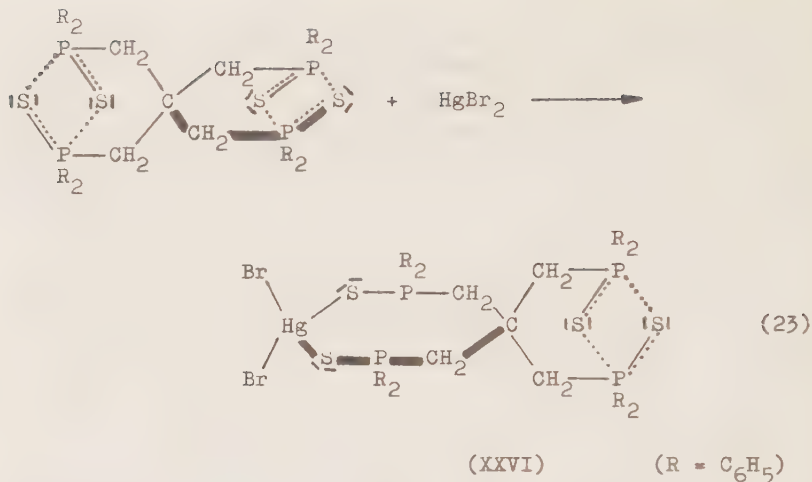
Setzt man Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid mit HgBr_2 im Molverhältnis 1:2 bei niedriger oder erhöhter Temperatur in Aceton um, so beobachtet man überraschenderweise weder die Bildung eines spiroheterocyclischen noch irgend eines anderen Komplexes. Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetrasulfid reagiert hingegen mit HgBr_2 nach längerem Erhitzen in Aceton zu einem 1:1 Komplex $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot \text{HgBr}_2$. Dieser entsteht auch bei längeren Reaktionszeiten unter Anwendung eines Molverhältnisses von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 : \text{HgBr}_2 = 1:2$. Mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetraselenid bildet schließlich HgBr_2 schon bei Raumtemperatur einen 1:2 Komplex $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot (\text{HgBr}_2)_2$.

Wie oben schon erwähnt, sind das Tetrasulfid und -selenid sowohl in Lösung als auch im Festzustand intramolekular assoziiert und besitzen die spirocyclischen Strukturen (XXIII) und (XXIV). Aus den Bindungsgraden ($N_{\text{PS}} = 1,3$; $N_{\text{PSe}} = 1,6$) folgt, das diese intramolekulare Assoziation beim Tetrasulfid am stärksten ausgeprägt ist. Daher ist diese sehr reaktionsträge und reagiert erst bei erhöhter Temperatur mit HgBr_2 und setzt sich dann nur unter Aufspaltung eines "gegenseitigen Assoziationszentrums" (Gl.(23)) zu dem 1:1-Komplex (XXVI) um. Seine monomere, spiroheterocyclische Struktur (XXVI) ergibt sich aus

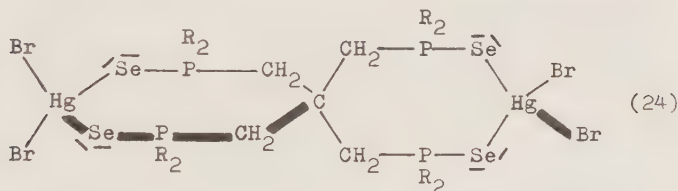
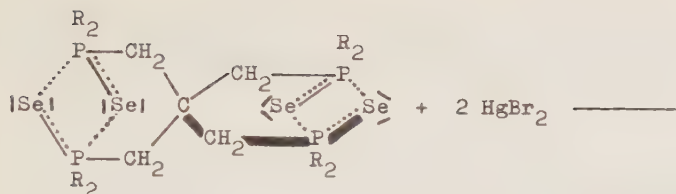
84) D. W. Meek u. P. Nicpon, J. Amer. chem. Soc. 87, 4951 (1965).

85) M. Arshad, A. Beg u. K. S. Hussain, Chem. and Ind. 1966, 1181.

86) M. G. King u. G. P. McQuillan, J. chem. Soc. (A) [London] 1967, 898.



dem IR-Spektrum. Es weist nämlich zwei intensitätsstarke P-S-Valenzschwingungen bei 625 und 613 cm⁻¹, sowie eine breite Bande mittlerer bis starker Intensität bei 585 cm⁻¹ auf. Während erstere, wie aus einem Vergleich mit dem nicht komplexgebundenem Tetrasulfid ersichtlich (Tab. 6), für die intramolekular assoziierten P-S-Gruppen charakteristisch sind, entspricht letztere, die noch eine schwache Schulter bei 575 cm⁻¹ aufweist, den Valenzschwingungen der beiden an das Quecksilber koordinierten P-S-Gruppen. Aus dem Auftreten von nur einer Bande folgt, daß das schwere Quecksilberatom eine Kopplung zwischen den beiden P-S-Gruppen praktisch unterbindet. Ihre langwellige Verschiebung ist für an schwere Metalle⁸⁴⁻⁸⁶⁾ oder Nichtmetalle⁷¹⁾ koordinierte P-S-Gruppen charakteristisch. Das Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetraselenid, das aufgrund des PSe-Bindungsgrades von 1,6 nur noch mäßig intramolekular assoziiert ist, reagiert erwartungsgemäß relativ schnell und bereits bei Raumtemperatur unter Aufhebung der gegenseitigen Assoziation. Aus dem IR-Spektrum folgt, daß der mit HgBr₂ nach Gl.(24) entstehende 1:2-Komplex die spiroheterocyclische Struktur (XXVII) besitzt. Es finden sich nämlich keine Absorptionen bei 558 und 540 cm⁻¹, wie sie für das intramolekular assoziierte Tetraselenid beobachtet werden (Tab. 6).



(XXVII)

(R = C₆H₅)

Dafür weist die sehr intensitätsstarke Bande der $\nu_{\text{P-C}_6\text{H}_5}$ (528 cm⁻¹) Schultern bei 541 und 510 cm⁻¹ auf, von denen anzunehmen ist, daß sie den P-Se-Valenzschwingungen der an das Quecksilber koordinierten P-Se-Gruppen angehören. In dem gleichen Frequenzbereich beobachteten auch McQuillan et al.⁸⁶⁾ $\nu_{\text{P-Se}}$ von Triphenylphosphinselenid-Quecksilberhalogenid-Komplexen.

EXPERIMENTELLER TEIL

A) Allgemeine Vorbemerkungen

I) Arbeitsmethodik

Außer bei den Darstellungen der tetratertiären Phosphin- und Arsinoxide und den Umsetzungen von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und dessen Chalkogenderivate mit Quecksilber(II)halogeniden wurden sämtliche Versuche unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde mit einem Katalysator⁸⁷⁾ bei ca. 70° und einer Chrom(II)salzlösung gereinigt und anschließend über konz. H₂SO₄, KOH und P₂O₅ getrocknet. Als Reaktionsgefäß dienten Schlenkrohre mit seitlich angesetztem Hahn. Fritten, Schütteltrichter, Kolben und sonstige Arbeitsgefäße waren ebenfalls mit einem Hahn versehen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff wurden die Reaktionsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht.

II) Bemerkungen zu den Analysen

Die Verbindungen wurden entweder durch ein Natriumperoxid-Äthylenglykol-Gemisch in einer Parrbombe oder durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. H₂SO₄/Perhydrol aufgeschlossen. Phosphor wurde als Mg₂P₂O₇, Schwefel als BaSO₄ und Selen elementar ausgewogen, Silber mit n/10 Ammoniumrhodanidlösung und Arsen mit n/10 Bromatlösung titriert. Chlor, Brom und Jod wurden nach der Methode von Petuchov und Guseva⁸⁸⁾, Quecksilber nach der von

87) Katalysator zur Reinigung von Gasen, Hersteller: Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen / Rh.

88) G. G. Petuchov u. T. V. Guseva, Z. analyt. Chem. 208, 375 (1965).

Frenius und Jander⁸⁹⁾ bestimmt. Die Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgt nach der Methode der Mikro-analyse.

III) Bemerkungen zu den Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer IR-7 der Firma Beckmann Instruments im Bereich zwischen 4000 und 250 cm^{-1} aufgenommen. Bei Routinemessungen gelangte ein Spektral-photometer Infracord Modell 137b der Firma Perking-Elmer zur Anwendung. Für den langwelligen Bereich ($700\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) diente eine CsJ-Austauschoptik. Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Lyotest der Firma Lautenschläger (München) bei 50 Hz durchgeführt. Für die Molekulargewichtsbestimmungen diente ein Mechrolab Osmometer, Modell 301 A, der Firma Hewlett-Packard.

B) Darstellung der Ausgangsverbindungen

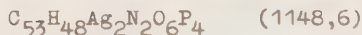
Pentaerythrit-tetrabromid¹⁴⁾, $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ und $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ ²²⁾ sowie KSeCN⁷⁰⁾ wurden gemäß den Literaturangaben hergestellt. Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan¹²⁾ wurde nach neueren Literaturangaben³⁸⁾ dargestellt. Zur Synthese von Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan¹³⁾ empfiehlt es sich, das handelsübliche Ammoniak sorgfältig über Natrium vorzutrocknen. Triphenylphosphin wurde freundlicher Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Sämtliche Lösungs- und Fällungsmittel waren sorgfältig ab-soluiert, destilliert und stickstoffgesättigt.

89) R. Frenius u. G. Jander, Handbuch der Analyt. Chemie III, quantitative Analyse Bd. 2b, S. 369, Springer Verlag Berlin 1945.

C) Beschreibung der Versuche

1) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-diargenta(+I)-spiro[5.5]undecan-dinitrat: 1,5 g (1,65 mMol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und innerhalb 1 Std. bei Raumtemperatur und unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von 1,23 g (3,7 mMol) $[Ag(C_5H_5N)_2]NO_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben. Die klare, farblose Reaktionslösung wird weitere 5 Stdn. gerührt und dann mit 100 ml Benzol versetzt. Der dabei ausfallende, farblose, kristalline spiroheterocyclische Silber(+I)komplex wird filtriert (G3) und mit 20 ml Benzol gewaschen. Zur Entfernung restlicher Spuren Pyridins wird die Substanz in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und in einem Schlenkrohr das CH_2Cl_2 -Pyridin-Gemisch i. Hochvak. bei 20° abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand ca. 5 Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Sodann wird dieser zur Reinigung abermals in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 50 ml Petroläther erneut gefällt. Nach der Filtration (G3) wird die Substanz mehrmals mit 10 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Nitrobenzol und CH_3CN sehr gut löslich, in Aceton weniger gut und in Äther, Petroläther, Benzol und CCl_4 praktisch unlöslich. Schmp. ab 200° unter Zers., Ausb. 90 %.



Ber. C 55,42 H 4,21 Ag 18,78 N 2,44 P 10,79

Gef. C 55,06 H 4,46 Ag 18,45 N 2,21 P 10,72

Mol.-Gew. 1050 (kryoskop. in $CHBr_3$), 403 (kryoskop. in Nitrobenzol).

Leitfähigkeit in Aceton (20°),

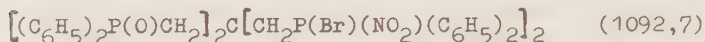
$$\begin{aligned} \mu_1 &= 25,6 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}], \quad v_1 = 1,57 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]. \\ \mu_2 &= 26,2 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}], \quad v_2 = 2,20 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]. \\ \mu_3 &= 28,8 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}], \quad v_3 = 3,14 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]. \end{aligned}$$

2) Umsetzung von 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-diargenta(+I)-spiro[5.5]undecan-dinitrat mit Brom: 690 mg (0,6 mMol) des spiroheterocyclischen Silber(+I)komplexes werden in einem Schlenkrohr in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lö-

sung mit flüss. Luft bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt. Anschließend gibt man tropfenweise 200 mg (1,25 mmol) Br_2 in 3 ml CH_2Cl_2 zu. Dabei ist darauf zu achten, daß jeder Tropfen sofort erstarrt. Die ausgefrorene Reaktionslösung läßt man langsam auftauen und beginnt sofort bei tiefen Temperaturen zu Rühren. Unter Abscheidung von AgBr färbt sich die Lösung tief rot. Nachdem sie über Nacht stehen gelassen wurde, wird das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt. Das gleichzeitig entweichende NOBr verleiht dem im Auffanggefäß kondensierten CH_2Cl_2 eine tief rote Farbe. Es wird IR-spektroskopisch identifiziert. Der aus $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und AgBr bestehende Rückstand wird in 30 ml Benzol aufgenommen und die Lösung von unlöslichen AgBr abfiltriert (210 mg AgBr entspr. 1,12 g-Formelgewicht, ber. 1,20 g-Formelgewicht). Auf Zugabe von 50 ml Petroläther fällt aus der benzolischen Lösung das, infolge Verunreinigungen schwach gelb gefärbte $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ aus. Nach zweimaligen Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther im Verhältnis 1:1 erhält man schließlich farblose Kristalle. $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ wurde IR-spektroskopisch und analytisch identifiziert (ber. C 72,93 (gef. 72,59); H 5,54 (5,90) %).

3) Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$: 800 mg (1 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 720 mg (2,4 mmol) $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die gelb gefärbte Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur ca. 50 Stdn. stehen gelassen. Danach wird die Hauptmenge des in Freiheit gesetzten Pyridins i. Hochvak. bei Raumtemperatur abdestilliert. Die zurückbleibende klebrig gelbe Masse wird zur Entfernung restlichen Pyridins erneut in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und zur Trockene i. Hochvak. eingeengt. Dieser Vorgang wird etwa zehnmal wiederholt. Anschließend löst man die gelbe Substanz wiederum in 15 ml CH_2Cl_2 , gibt zu der Lösung 50 ml Benzol und filtriert das hierbei ausfallende unumgesetzte $[\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$ ab. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. erhält man ein öliges Produkt, das in 30 ml Benzol erneut gelöst und mit 30 ml Petroläther überschichtet wird. Nach einiger Zeit entstehen hellgelbe Kristalle, die abfiltriert (G3), mit 10 ml Petroläther mehrmals gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Sie sind in CH_2Cl_2 , CHCl_3

und Aceton sehr gut löslich, in Benzol weniger gut und in Äther und Petroläther praktisch unlöslich. Schmp. ab 235° unter Zers., Ausb. 30 %.



Ber. C 58,27 H 4,43 Br 14,63 N 2,56 P 11,34

Gef. C 59,02 H 3,89 Br 14,49 N 2,36 P 11,37

Mol.-Gew. 588 (Kryoskop. in Benzol).

Leitfähigkeit in Aceton (20°), $\kappa = 77 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\nu = 959 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

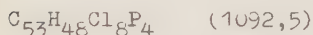
Fällung des Broms: Einwaage 60 mg $[(C_6H_5)_2P(O)CH_2]_2C[CH_2P(Br)(NO_2)(C_6H_5)_2]_2 \hat{=} 1,1 \cdot 10^{-4}$ g Atom Brom; Auswaage 19 mg AgBr $\hat{=} 1,01 \cdot 10^{-4}$ g Atom Brom.

4) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octachlorid

a) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Chlor: 270 mg (3,8 mmol) Chlor, über konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet, werden in einem Schlenkrohr ausgewogen und daraus mittels eines schwachen Stickstoffstromes langsam in eine Lösung von 770 mg (0,95 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in 35 ml CH_2Cl_2 unter Rühren und Äthanol-Trockeneis-Kühlung geleitet. Anschließend entfernt man die Kühlung, rührt noch ca. 2 Stdn. bei Raumtemperatur weiter und versetzt die schwach gelb gefärbte Reaktionslösung mit 100 ml Petroläther, der auf etwa -70° vorgekühlt wurde. Das dabei ausfallende, leicht gelb gefärbte, kristalline Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octachlorid wird abfiltriert (G3), mit 20 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 90 %.

b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ mit PCl_5 : 565 mg (0,65 mmol) $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ und 550 mg (2,7 mmol) PCl_5 werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Reaktionslösung versetzt man anschließend mit 100 ml Äther. Das dabei ausfallende, hellgelbe, kristalline Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octachlorid wird abfiltriert (G3), dreimal mit 10 ml Äther gewaschen und zur Reinigung in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung tropft man unter Rühren in 100 ml auf -70° gekühlten Äther, wobei wie-

derum die hellgelbe, kristalline Verbindung ausfällt, die abermals filtriert, mit Äther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet wird. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Acetonitril sehr gut löslich, in Nitrobenzol weniger gut und in Äther, Petroläther, CS_2 , CCl_4 und Benzol nahezu unlöslich. Schmp. $124 - 127^\circ$ unter Zers., Ausb. ca. 90 %.



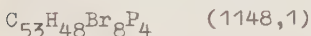
Ber. C 58,27 H 4,43 Cl 25,96 P 11,34

Gef. C 57,99 H 4,63 Cl 25,80 P 11,48

Leitfähigkeit in Acetonitril (20°), $\mu = 167 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\nu = 1,34 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

5) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octabromid:

800 mg (1 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dazu läßt man unter Rühren langsam (2 Stdn.) eine Lösung von 640 mg (4 mMol) Brom in 10 ml CH_2Cl_2 zutropfen. Versetzt man die gelbe Reaktionslösung mit 100 ml Petroläther, so fällt sofort das gelbe, kristalline Tetrakis(diphenylphosphino-methyl)-methan-octabromid aus, das abfiltriert (G3) drei- bis viermal mit 5 ml Petroläther gewaschen, und i. Hochvak. getrocknet wird. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in CHCl_3 , CH_2Cl_2 sehr gut löslich, in Acetonitril weniger gut und in Äther, Petroläther, CCl_4 und CS_2 nahezu unlöslich. Schmp. $124 - 126^\circ$ unter Zers., Ausb. ca. 95 %.



Ber. C 43,96 H 3,34 Br 44,14 P 8,56

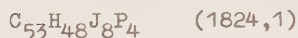
Gef. C 44,10 H 3,50 Br 43,84 P 8,42

Leitfähigkeit in Acetonitril (20°), $\mu = 319 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\nu = 2,41 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

6) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octajodid:

Zu einer Lösung von 800 mg (1 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ in 15 ml CH_2Cl_2 läßt man unter Rühren eine Lösung von 1015 mg (4 mMol) Jod in 50 ml CH_2Cl_2 langsam (3 Stdn.) zutropfen. Die rotbraune Reaktionslösung wird nach Beendigung der Jodzugabe noch 1 Std.

weitergerührt und anschließend in 150 ml Petroläther getropft. Das hierbei ausfallende, rotbraune, kristalline Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octajodid wird abfiltriert (G3), zuerst mit 20 ml Benzol und dann dreimal mit 5 ml Äther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Die feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Nitrobenzol und Aceton sehr gut löslich, in Acetonitril weniger gut und in Benzol, Äther, Petroläther und CCl_4 praktisch unlöslich. Schmp. ab 93° unter Zers., Ausb. ca. 90 %.



Ber. C 34,90 H 2,65 J 55,66 P 6,79

Gef. C 35,40 H 3,05 J 55,36 P 6,48

Leitfähigkeit in Acetonitril (20°), $\mu = 625 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\nu = 4,47 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

7) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octachlorid: 195 mg (2,74 mmol) über konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknetes Chlor werden in einem Schlenkrohr ausgewogen, darin mittels flüssiger Luft kondensiert und mit 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Man läßt die erstarrte Mischung auftauen, damit sich das Chlor mit dem CH_2Cl_2 gut vermischt, bringt die Mischung erneut zum Erstarren und tropft langsam eine Lösung von 660 mg (0,67 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Anschließend entfernt man das Schlenkrohr aus der flüssigen Luft, läßt das Reaktionsmedium bei Raumtemperatur auftauen und beginnt alsbald mit Rühren. Nach etwa 2 Stdn. tropft man dann die farblose Lösung in 100 ml Petroläther, der auf ca. -70° vorgekühlt ist, wobei das farblose, kristalline Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octachlorid ausfällt, das filtriert (G3), fünfmal mit 5 ml Petroläther gewaschen, und i. Hochvak. getrocknet wird. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 sehr gut löslich, in Acetonitril und Nitrobenzol weniger gut und in Äther, Petroläther, CS_2 , CCl_4 und Benzol praktisch unlöslich. Schmp. ab 127° unter Zers., Ausb. ca. 80 %.

$C_{53}H_{48}As_4Cl_8$ (1268,3)

Ber. C 50,19 H 3,82 As 23,62 Cl 22,36

Gef. C 49,61 H 3,97 As 23,45 Cl 22,05

Leitfähigkeit in DMF (20°), $\kappa = 197 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$,
 $\nu = 2,26 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]$.

8) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octabromid: 300 mg (1,88 mmol) Brom in 15 ml CH_2Cl_2 werden langsam (2 Stdn.) unter Rühren zu einer Lösung von 400 mg (0,41 mmol) $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Versetzt man die gelbe Reaktionslösung mit 100 ml Petroläther, so fällt sofort das schwach gelbe, kristalline Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octabromid aus, das abfiltriert (G3), dreimal mit 5 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 sehr gut löslich, in Nitrobenzol und Acetonitril weniger gut und in Äther, Petroläther, CS_2 , CCl_4 und Benzol unlöslich. Schmp. 94 - 97° unter Zers., Ausb. ca. 85 %.

$C_{53}H_{48}As_4Br_8$ (1623,9)

Ber. C 39,20 H 2,98 As 18,45 Br 39,37

Gef. C 39,75 H 2,82 As 18,15 Br 39,25

Leitfähigkeit in DMF (20°), $\kappa = 523 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$,
 $\nu = 1,54 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]$.

9) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octajodid: Zu einer Lösung von 400 mg (0,41 mmol) $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ in 25 ml CH_2Cl_2 wird langsam (3 Stdn.) und unter Rühren eine Lösung von 420 mg (3,3 mgatom) Jod in 40 ml CH_2Cl_2 getropft. Die tief rotbraune Reaktionslösung läßt man nach beendeter Jod/ CH_2Cl_2 -Zugabe noch 30 Min. weitererrühren, sodann gibt man 100 ml Petroläther hinzu. Das dabei ausfallende braune, kristalline Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-octajodid wird abfiltriert (G3), mit 20 ml Benzol und mehrmals mit 5 ml Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Nitrobenzol und Acetonitril sehr gut löslich, weniger gut in CS_2 und in Äther, Petroläther, CCl_4 und Benzol praktisch unlöslich. Die Verbindung sublimiert ab 90° und schmilzt ab 125° unter eigenem Dampfdruck unter Zers. Ausb. 70 %.

$C_{53}H_{48}As_4J_8$ (1999,9)

Ber. C 31,83 H 2,42 As 14,98 J 50,76

Gef. C 33,21 H 2,63 As 14,78 J 50,60

Leitfähigkeit in DMF (20°), $\mu = 607 [s^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$,
 $\nu = 9,3 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]$.

10) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrachloro-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]undecan-CH₃-CO-CH₃

a) Durch Reduktion von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ mit Hg: 440 mg (0,4 mmol) $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu der leicht gelb gefärbten Lösung gibt man unter Rühren ca. 9,1 g (0,022 Mol) Quecksilber. Bereits nach etwa 30 Min. tritt Entfärbung der Lösung ein und es bildet sich ein grauer Niederschlag. Nach 12 Stdn. wird das Lösungsmittel durch Gefrier-trocknung entfernt und das zurückbleibende Reaktionsgemisch mit 30 ml Aceton versetzt und unter Rühren 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann dekantiert man den Niederschlag von unumgesetztem Quecksilber ab, filtriert ihn (G3) und wäscht ihn anschließend noch mit 10 ml Aceton. Sodann behandelt man diesen auf der Fritte mit 3 ml Pyridin, wobei sich sofort elementares Quecksilber abscheidet, von dem abfiltriert wird. Aus dem Filtrat schneidet sich auf Zugabe von 75 ml Petroläther eine farblose, kristalline Substanz aus, die abfiltriert (G3) und erneut in 75 ml Aceton gelöst wird, um das stark anhaftende Pyridin zu entfernen. Auf Zugabe von 75 ml Petroläther fällt schließlich die pyridinfreie Verbindung aus. Sie wird filtriert, kurz mit 5 ml Aceton und mehrmals mit 5 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist gut löslich in koordinierenden Lösungsmitteln wie Pyridin, DMF und Nitrobenzol und nur mäßig in Aceton. In allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_3CN , CS_2 , Alkoholen, arom.- und aliph. Kohlenwasserstoffen ist sie vollkommen unlöslich. Schmp. ca. 270° , Ausb. 65 %.

$C_{53}H_{48}Cl_4Hg_2P_4 \cdot H_3C-CO-CH_3$ (1409,9)

Ber. C 47,71 H 3,86 Cl 10,06 Hg 28,45 P 8,79

Gef. C 48,09 H 3,84 Cl 9,95 Hg 28,02 P 8,98

Mol.-Gew. 240 (osmometr. in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°), $\mu = 9,4 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $v = 4,83 \cdot 10^3 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, in Nitrobenzol, $\mu = 3 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $v = 2,87 \cdot 10^3 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

b) Durch Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit HgCl_2 : Die oben genannte Verbindung ist auch durch einstündiges Erhitzen und Rühren unter Rückfluß von 800 mg (1 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit 540 mg (2 mmol) HgCl_2 in 30 ml Aceton zugänglich. Aus der anfangs klaren, farblosen Reaktionslösung beginnt schon nach 1 - 2 Min. die farblose Verbindung auszukristallisieren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird sie abfiltriert (G3), kurz mit 5 ml Aceton und dreimal mit 5 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. ca. 270°, Ausb. ca. 85 %.

Analyse: Gef. C 47,41 H 4,17 Cl 10,13 P 8,55

11) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrabromo-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]undecan

a) Durch Reduktion von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit Hg: 800 mg (0,55 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Br})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu der gelben Lösung gibt man unter Rühren ca. 7 g (0,035 Mol) Quecksilber. Nach 30 Min. tritt Entfärbung der Lösung ein und es bildet sich ein grauer Niederschlag, der wie bei der analogen Chlorverbindung unter 10a) eingehend beschrieben, aufgearbeitet wird. Die so erhaltene farblose, kristalline Substanz schmilzt bei ca. 250° und besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie der homologe, chlorhaltige Spiroheterocyclus. Ausb. ca. 80 %.

$\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{Br}_4\text{Hg}_2\text{P}_4$ (1529,7)

Ber. C 41,62 H 3,16 Br 20,89 Hg 26,23 P 8,10

Gef. C 42,04 H 3,43 Br 21,08 Hg 26,10 P 8,36

Mol.-Gew. 264 (osmometr. in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°), $\mu = 20 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $v = 4,43 \cdot 10^3 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$; in Nitrobenzol, $\mu = 4,4 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $v = 3,69 \cdot 10^3 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $HgBr_2$: Die oben genannte Verbindung ist auch durch direkte Umsetzung tetrater-tiären Phosphins mit $HgBr_2$ zugänglich. Hierzu werden 800 mg (1 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 720 mg (2 mmol) $HgBr_2$ in 30 ml Aceton 1 Std. unter Rückfluß ertitzt. Aus der klaren Lösung scheidet sich alsbald der spirocyclische Komplex in Form farb-loser Kristalle aus. Seine Aufarbeitung erfolgt wie unter 10b) beschrieben. Schmp. ca. 250° , Ausb. ca. 85 %.

Analyse: Gef. C 41,73 H 3,23 Br 21,02 P 7,98

12) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrajodo-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]undecan

a) Durch Reduktion von $C[CH_2P(J)_2(C_6H_5)_2]_4$ mit Hg: 1,055 g (0,58 Mol) $C[CH_2P(J)_2(C_6H_5)_2]_4$ werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu der rotbraunen Lösung unter Rühren ca. 8,6 g (0,043 Mol) Quecksilber gegeben. Nach wenigen Minuten wird die Lösung grünlich gelb und es beginnt eine olivgrüne Substanz auszu-fallen, die ca. 12 Stdn. später von unumgesetztem Quecksilber abdekantiert und filtriert (G3) wird. Man wäscht die Substanz mit 10 ml Aceton und behandelt sie auf der Fritte mit 3 ml Pyridin, wobei sich sofort elementares Quecksilber abscheidet. Von diesem wird abfiltriert (G3) und das Filtrat mit 75 ml Petroläther versetzt. Der dabei ausfallende farblose, kristal-line spiroheterocyclische Quecksilber-Jod-Komplex wird abfil-triert. Zur Reinigung von anhaftendem Pyridin wird er in 75 ml Aceton gelöst und erneut mit 75 ml Petroläther gefällt. Nach dem Filtrieren (G3) wird kurz mit 5 ml Aceton und viermal mit 5 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. ca. 220° , Ausb. ca. 65 %. Die Löslichkeitsverhältnisse ent-sprechen denen der Chlor- und Bromverbindungen weitgehend. In Aceton nimmt jedoch die Löslichkeit von der Chlor- zur Jod-verbindung stark zu. Außerdem ist allgemein zu beobachten, daß die frisch filtrierten, noch nicht getrockneten Substanzen in Aceton wesentlich besser löslich sind als diejenigen, die bereits i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{53}H_{48}Hg_2J_4P_4$ (1717,7)

Ber. C 37,06 H 2,81 Hg 23,36 J 29,55 P 7,21

Gef. C 37,06 H 3,00 Hg 22,90 J 29,60 P 6,91

Mol.-Gew. 390 (osmometr. in DMF).

Leitfähigkeit in DMF (20°), $\mu = 47 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}]$,

$v = 7,2 \cdot 10^3 [l \cdot mol^{-1}]$; in Nitrobenzol, $\mu = 27 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}]$,

$v = 6,75 \cdot 10^3 [l \cdot mol^{-1}]$.

b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit HgJ_2 : Auch dieser spiroheterocyclische Komplex ist durch direkte Umsetzung von 800 mg (1 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit 910 mg (2 mmol) HgJ_2 zugänglich. Bezüglich der Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann auf 10b) verwiesen werden. Schmp. ca. 220° , Ausb. ca. 85 %.

Analyse: Gef. C 36,73 H 2,96 J 29,60 P 6,88

Abschließend sei noch erwähnt, daß für die Schmp. aller drei Verbindungen nur ungefähre Werte angegeben werden konnten, da diese in einem Intervall von etwa 10° schmelzen.

13) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid: 800 mg (1 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ werden in 30 ml Aceton gelöst. Unter Erwärmen auf ca. 50° und Rühren gibt man tropfenweise 1,5 ml 10-proz. (4,4 mmol) H_2O_2 zu. Anschließend wird noch 2 Stdn. bei 50° weitergerührt. Die farblose Reaktionslösung läßt man abkühlen und versetzt sie mit 50 ml Petroläther. Dabei fällt sofort das farblose, kristalline Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid aus, das abfiltriert, mit etwa 5 ml Benzol und 30 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Zur Reindarstellung wird die Substanz aus Aceton/Petroläther umgefällt. Sie ist in Aceton, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , Acetonitril und Äthanol gut löslich, in Benzol wenig und in Äther, Petroläther und CCl_4 nahezu unlöslich. Schmp. $258 - 260^\circ$, Ausb. ca. 80 %.

$C_{53}H_{48}O_4P_4$ (872,9)

Ber. C 72,93 H 5,54 P 14,19

Gef. C 72,96 H 6,16 P 13,93

Mol.-Gew. 880 (osmometr. in Acetonitril).

Erhitzt man eine Lösung von 400 mg (0,5 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in ca. 50 ml Aceton unter Rückfluß und versetzt sie tropfenweise mit einer acetonischen Lösung von 210 mg (1,33 mmol) $KMnO_4$, so fällt unter Entfärbung der Lösung ein Gemisch von MnO_2 und K_4MnO_4 aus. Da auch nach langsamer Zugabe eines etwa 20-fachen Überschusses an $KMnO_4$ immer noch, wenn auch nicht mehr so schnell, Entfärbung der Lösung eintritt, wird die Reaktionslösung schließlich abfiltriert (G3) und bis auf etwa 20 ml eingeeengt. Bei Zugabe von 30 ml Benzol fallen farblose Kristalle aus, die abfiltriert (G3) mit 10 ml Benzol und 30 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Nach dem IR-Spektrum stellt das entstandene Produkt vorwiegend Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetroxid dar.

14) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetrasulfid

a) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit S_8 : 800 mg (1 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 130 mg (0,5 mmol) Schwefel werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml Toluol gelöst und unter Rühren etwa 2 Stdn. auf 50 - 60° erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung engt man diese i. Vak. ein. Dabei fällt Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetrasulfid in Form farbloser Kristalle aus, die filtriert (G3), mit jeweils 20 ml Petroläther dreimal gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Zur Reinigung wird die Verbindung aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 60 - 70 %.

b) Durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Thiophosphorylchlorid: 800 mg (1 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ werden in etwa 10 ml (ca. 100 mmol) $SPCl_3$ gelöst und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit 30 ml Petroläther, wobei sofort farbloses, kristallines Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetrasulfid ausfällt, das filtriert (G3), mit 20 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Zur Reinigung wird die Substanz in 10 ml Benzol gelöst und durch Zugabe von 30 ml Petroläther erneut gefällt. Die luftbeständige Verbindung ist in Benzol, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CS_2 und Aceton sehr gut löslich, in Acetonitril weniger gut und in Äther, Petroläther und Äthanol praktisch unlöslich. Schmp. 298 - 300°, Ausb. ca. 80 %.

$C_{53}H_{48}P_4S_4$ (937,1)

Ber. C 67,93 H 5,16 P 13,22 S 13,69

Gef. C 67,02 H 5,37 P 13,46 S 13,35

Mol.-Gew. 975 (osmometr. in Benzol).

15) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-tetraselenid:

850 mg (1,05 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ werden in 30 ml heißem Acetonitril gelöst und rasch zu einer Lösung von 600 mg (4,2 mmol) $KSeCN$ in 15 ml Acetonitril unter Rühren zugetropft. Anschließend erhitzt man die Reaktionslösung noch 3 Std. unter Rückfluß. Dabei scheiden sich zuerst langsam und dann in verstärktem Maße farblose Kristalle aus, die nach beendeter Reaktion von der heißen Lösung abfiltriert (G3) und mit etwa 20 ml heißem Acetonitril gewaschen werden. Zur Herauslösung des KCN wird der Rückstand mit etwa 40 - 50 ml Wasser, dann mit 10 ml absol. Äthanol und schließlich mit 15 ml absol. Äther gewaschen. Die i. Hochvak. getrocknete, luftbeständige Verbindung ist in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CS_2 , Toluol und Benzol sehr gut löslich, in CCl_4 , Aceton und Nitrobenzol gut und in Äther, Petroläther, Acetonitril und Alkoholen nahezu unlöslich. Schmp. ab 337° unter Zers..

$C_{53}H_{48}P_4Se_4$ (1124,7)

Ber. C 56,60 H 4,30 P 11,02 Se 28,08

Gef. C 58,12 H 5,27 P 10,73 Se 27,93

Mol.-Gew. 1115 (osmometr. in Benzol).

Bei der C-, H-Mikroelementaranalyse nach der Verbrennungsmethode gelangen geringe Mengen SeO_2 in die Absorptionsgefäße für CO_2 und H_2O , so daß zu hohe C- und H-Werte vorgetäuscht werden.

Erhitzt man 600 mg (0,75 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit 240 mg (3,2 mmol) rotem, amorphen Selen in siedendem Benzol unter Rückfluß und Rühren, so setzt sich zwar der größte Teil des roten Selen unter Aufhellung des Reaktionsgemisches mit dem Phosphin um, jedoch wird ein kleinerer Teil gleichzeitig in die graue Modifikation übergeführt. Nach 2 Std. wird die Reaktionslösung von nicht reagierendem grauen Selen abfiltriert (G3) und das klare, farblose Filtrat abermals mit rotem Selen, diesmal im Überschuß, versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird

das rote Selen innerhalb weniger Minuten fast ausschließlich in graues Selen übergeführt. Die abermals filtrierte Reaktionslösung wird zur Hälfte eingengt und zur Fällung des Reaktionsproduktes mit 10 ml Petroläther versetzt. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert (G3), mit 30 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

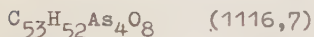
$C_{53}H_{48}P_4Se_4$	(1124,7)	Ber.	C 56,60	P 11,02	Se 28,08
$C_{53}H_{48}P_4Se_3$	(1045,8)	Ber.	C 60,87	P 11,84	Se 22,64
$C_{53}H_{48}P_4Se_2$	(966,8)	Ber.	C 65,85	P 12,79	Se 16,33
		Gef.	C 64,37	P 13,03	Se 23,20

16) Über Umsetzung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Tellur: 1620 mg (2 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 1020 mg (8 mgAtom) pulverförmiges Tellur werden im Einschlußrohr i. Vak. bei 180° zusammengeschmolzen. Nach 18 Stdn. Reaktionsdauer läßt man abkühlen und versetzt das graue Reaktionsgemisch mit ca. 25 ml Benzol, filtriert vom Rückstand ab und versetzt das Filtrat mit 50 ml Petroläther. Die ausfallende farblose, kristalline Verbindung erweist sich als das Ausgangsmaterial $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$. Führt man die gleiche Reaktion unter Zugabe von 260 mg (4 mmol) KCN aus, so bildet sich intermediär kein $KTeCN$, so daß man schließlich wieder nur $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ zurück erhält.

Auch die Umsetzung von 800 mg (1 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit 560 mg (4,4 mgAtom) Tellur in siedendem Toluol führt nicht zu der gewünschten Tellurverbindung. Man erhält ebenfalls nur unumgesetztes $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ zurück.

17) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid-2-Wasserstoffperoxid: 700 mg (0,71 mmol) $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ werden in 50 ml Aceton unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß mit 3 ml 10-proz. (8,8 mmol) H_2O_2 versetzt. Hierbei geht $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ langsam in Lösung und nach etwa 30 Min. liegt eine klare, farblose Lösung vor, die man noch weitere 30 Min. erhitzt. Anschließend wird das Aceton durch Gefriertrocknung entfernt. Es hinterbleibt eine farblose, ölige Flüssigkeit, die i. Hochvak. zu einer kristallinen Masse erstarrt. Anschließend wird diese noch ca. 30 Min. i. Hochvak. getrocknet, sodann in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mit 50 ml Petroläther versetzt. Das hierbei

ausfallende farblose, kristalline Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid-2-Wasserstoffperoxid wird abfiltriert (G3), viermal mit 5 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Substanz ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 sehr gut löslich, in Aceton und Acetonitril gut und in Äther, Petroläther, CS_2 und Benzol nahezu unlöslich. Ausb. 80 %.



Ber. C 57,01 H 4,69 As 26,84

Gef. C 56,55 H 5,08 As 27,15

Mol.-Gew. 1115 (osmometr. in CHCl_3).

18) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid: Erhitzt man in einem Schlenkrohr $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2)_2$ 5 - 6 Stdn. auf $130 - 140^\circ$ i. Hochvak., so destilliert H_2O_2 ab. Das zurückbleibende, leicht braun gefärbte Produkt wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 25 ml Petroläther versetzt, wobei das farblose, kristalline Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan-tetroxid ausfällt, das filtriert, mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Schmp. $204 - 207^\circ$ unter Zers..



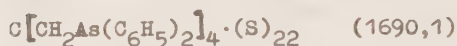
Ber. C 60,70 H 4,61

Gef. C 61,05 H 5,00

Mol.-Gew. 1044 (osmometr. in CHCl_3).

19) Versuche zur Darstellung von Schwefel-, Selen- und Tellurderivaten des $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$: Erhitzt man 1 Std. 800 mg (0,81 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit 10 ml (ca. 100 mmol) SPCl_3 unter Rückfluß, so geht nach etwa 5 Min. $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ in Lösung und man erhält eine schwach gelbe, klare Reaktionslösung. Aus dieser fallen bereits während der Reaktionszeit farblose Kristalle aus, die nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert (G3), dreimal mit 5 ml CH_2Cl_2 und dann mit 25 ml Petroläther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet werden. Die schwach nach H_2S riechende Substanz, deren C-, H- und S-Werte stark von denen eines Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methans abweichen, ist praktisch in allen herkömm-

lichen Lösungsmitteln unlöslich. Löslich ist sie nur in Pyridin, DMF und Nitrobenzol. Es ist nicht möglich, die Substanz mit Hilfe dieser Lösungsmittel in mehrere, wahrscheinlich vorhandene Komponenten aufzutrennen.



Ber. C 37,67 H 2,86 S 41,74

Gef. C 37,07 H 3,05 S 41,85

Bei der Umsetzung von 490 mg (0,5 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit 300 mg (2,1 mmol) KSeCN in siedendem Acetonitril (4 Stdn.) geht $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ nicht merklich in Lösung. Während der gesamten Reaktionszeit liegt ein farbloser Bodenkörper vor, der schließlich filtriert, mehrmals mit 5 ml Acetonitril gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Substanz erweist sich als das Ausgangsmaterial $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$. Verwendet man bei dieser Reaktion anstatt Acetonitril Pyridin, so geht zwar beim Erhitzen unter Rückfluß $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ in Lösung, doch erhält man beim Fällern mit Petroläther wiederum nur die Ausgangsverbindung zurück.

Schmilzt man 500 mg (0,51 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit 270 mg (2,1 gAtom) mit pulverförmigem Tellur im Einschlußrohr ca. 24 Stdn. bei 180° , so erhält man ein graues Reaktionsgemisch. Dieses wird mit 25 ml CH_2Cl_2 behandelt. Sodann filtriert man vom Rückstand (Tellur) ab und versetzt das Filtrat mit 50 ml Petroläther. Die ausfallende farblose, kristalline Verbindung erweist sich als das Ausgangsmaterial $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$.

20) Über die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit HgBr_2 :
435 mg (0,5 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und 180 mg (0,5 mmol) HgBr_2 werden in 30 ml Aceton gelöst und unter Rühren ca. 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die farblose, klare Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen mit 50 ml Petroläther versetzt, wobei sofort eine farblose, kristalline Substanz ausfällt, die abfiltriert (G3) wird. Behandelt man diese mit 10 ml Benzol, so geht fast die gesamte Substanz in Lösung, aus der sie dann mit 30 ml Petroläther erneut gefällt, abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet wird. Sie erweist sich als die Ausgangsverbindung $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$. Der auf der Fritte verbleibende, Benzol unlösliche Anteil ist HgBr_2 .

21) 1.1-Dibromo-3.3.7.7-tetraphenyl-5.5-bis(diphenylphosphino-methyl-sulfid)-1-mercuro(II)-2.8-dithia-3.7-diphospha-cyclooctan:
 345 mg (0,37 mmol) $C[CH_2P(S)(C_6H_5)_2]_4$ und 270 mg (0,75 mmol) $HgBr_2$ werden in 30 ml Aceton gelöst und unter Rühren 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die hierbei ausfallende farblose, kristalline Verbindung wird filtriert (G3), dreimal mit 5 ml Aceton und dann dreimal mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Sie ist nur in koordinierenden Lösungsmitteln wie DMF, Pyridin und Nitrobenzol löslich. Ausb. 85 %.

$C_{53}H_{48}Br_2HgP_4S_4$ (1297,6)

Ber. C 49,06 H 3,73 Br 12,32 S 9,88

Gef. C 48,45 H 4,19 Br 12,00 S 9,53

22) 2.2.6.6.10.10.14.14-Octaphenyl-4.4.12.12-tetrabromo-2.6.10.14-tetraphospha-3.5.11.13-tetraselena-4.12-dimercur(II)-spiro[7.7]pentadecan: 150 mg (0,42 mmol) $HgBr_2$ werden in 10 ml Aceton gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 230 mg (0,2 mmol) $C[CH_2P(Se)(C_6H_5)_2]_4$ in 20 ml Aceton getropft. Hierbei fällt sofort der farblose, kristalline spiroheterocyclische Komplex aus, der abfiltriert (G3), dreimal mit je 5 ml Aceton und CH_2Cl_2 gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Verbindung ist nur in den koordinierend wirkenden Lösungsmitteln DMF und Pyridin löslich. Ausb. 90 %.

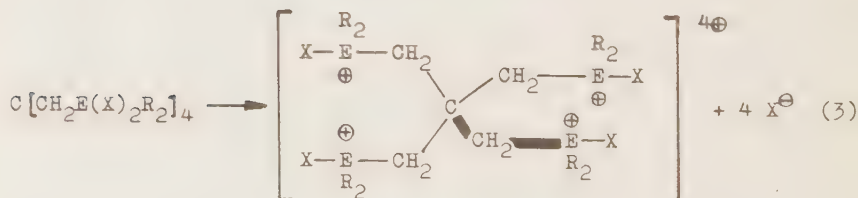
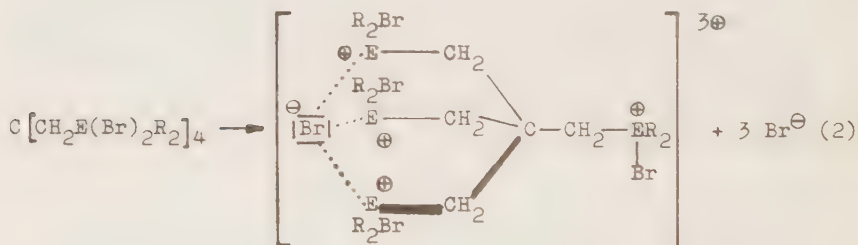
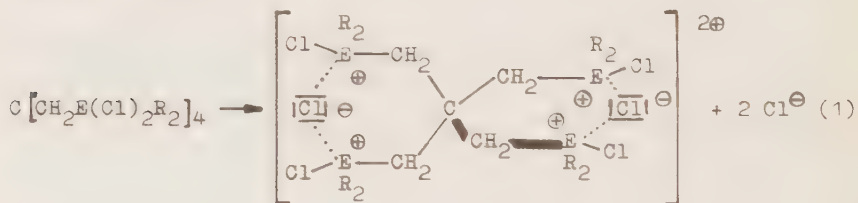
$C_{53}H_{48}Br_4Hg_2P_4Se_4$ (1845,5)

Ber. C 34,49 H 2,62 Br 17,32 P 6,71

Gef. C 35,26 H 3,08 Br 17,18 P 6,78

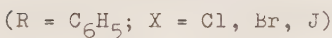
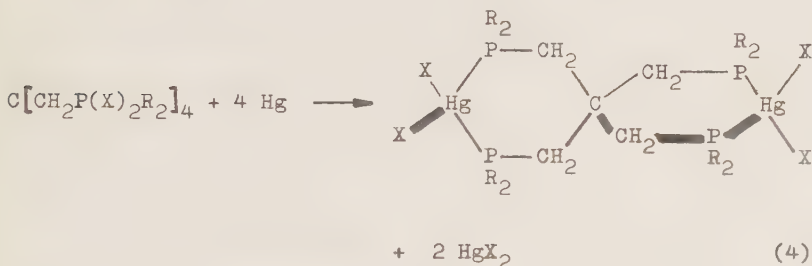
ZUSAMMENFASSUNG

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan, $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ reagieren mit Halogenen zu Verbindungen des allgemeinen Typs $C[CH_2E(X)_2(C_6H_5)_2]_4$ ($E = P, As$; $X = Cl, Br, J$), in denen sämtliches Halogen kovalent gebunden ist. Aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen in DMF bzw. Acetonitril können für die Verbindungen folgende Dissoziationsvorgänge wahrscheinlich gemacht werden (Gl.(1)-(3)).



($E = P, As$; $R = C_6H_5$; $X = Br, J$)

Mit Quecksilber setzen sich $C[CH_2P(X)_2(C_6H_5)_2]_4$ ($X = Cl, Br, J$) nach Gl.(4) zu spiroheterocyclischen Quecksilber(II)-Halogenid-Komplexen um.

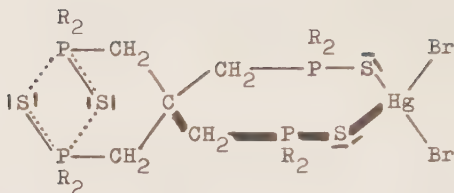


Diese erhält man auch durch direkte Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit HgX_2 ($X = Cl, Br, J$) im Molverhältnis 1:2.

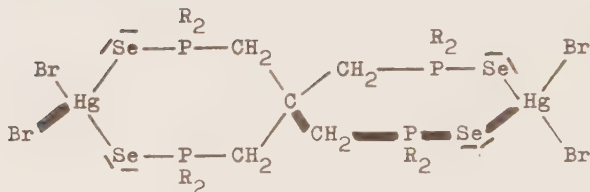
Die Chalkogenderivate $C[CH_2P(X)(C_6H_5)_2]_4$ ($X = O, S, Se$) sind durch direkte Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit elementarem Sauerstoff, Schwefel und Selen nicht oder nur schwer zugänglich. Ihre Darstellung erfolgte gemäß den Gl.(5)-(7). Sämtliche Versuche $C[CH_2P(Te)(C_6H_5)_2]_4$ zu synthetisieren schlugen fehl.



Im Gegensatz zur Sauerstoffverbindung sind aufgrund der IR-Spektren und Molekulargewichtsbestimmungen die S- und Se-Verbindung intramolekular spiroheterocyclisch assoziiert. Mit $HgBr_2$ setzen sich diese zu den Komplexen (I) und (II) um.



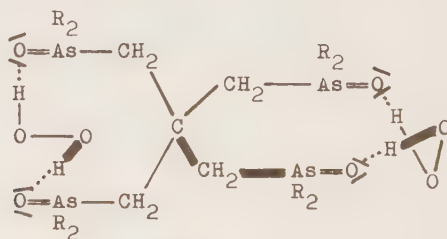
(I)



(II)

(R = C₆H₅)

C[CH₂As(C₆H₅)₂]₄ bildet mit H₂O₂ das spiroheterocyclische Addukt (III), aus dem durch Erhitzen im Vakuum das Arsin-tetroxid C[CH₂As(O)(C₆H₅)₂]₄ zu erhalten ist.



(III)

(R = C₆H₅)

Versuche, die homologen S-, Se- und Tellurderivate darzustellen schlugen fehl.

Lebenslauf

Detlef Schirmacher,

geboren am 20. April 1939 in Berlin
als Sohn des kaufmännischen Angestellten Kurt Schirmacher
und dessen Ehefrau Hildegard, geb. Krühne.
Seit dem 28. Mai 1966 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1945 - 1949 Volksschule in Berlin.

1949 - 1950 Volksschule in Hannover.

1950 - 1959 Peutinger - Gymnasium Ellwangen / Jagst

Reifezeugnis dieser Schule vom 6. März 1959.

Seit dem Sommersemester 1959 Studium der Chemie an der
Friedrich - Alexander - Universität Erlangen - Nürnberg.
Diplomchemikervorexamen am 29. November 1962.

Diplomchemikerhauptexamen am 1. Juni 1966.

Seit dem 1. September 1966 wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen - Nürnberg.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90
